THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

EN VUE DE L'OBTENTION DU

DOCTORAT D'UNIVERSITÉ, MENTION SCIENCES

PAR

André GUÉDRAS

Chimiste diplômé de la Faculté de Caen,
Chef de Fonderie à l'Atelier de Construction de Tarbes

1re THÈSE

La Fonte. Contribution à l'étude de la cémentation dispersée

2e THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Elaboration des fontes spéciales — Rôle des éléments d'addition au point de vue chimique et physique

---

Soutenues le 8 juillet 1952 devant la Commission d'examen :

Président : M. CHAUVENET, *Doyen-Professeur.*
Suffrageants : M. BACHELET, *Maître de Conférences.*
Mme WALTER-LÉVY, *Professeur sans chaire.*
Mme R. CHAUVENET, *Chef de Travaux, Docteur ès Sciences.*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

Doyen : M. Ed. CHAUVENET
Assesseur : M. FORTET

MM. Ed. CHAUVENET, *Professeur* (Chimie générale).
DANGEARD, *Professeur,* (Géologie et Paléontologie).
MOREAU, *Professeur* (Mécanique rationnelle).
FORTET, *Professeur* (Mécanique rationnelle).
LAFON, *Professeur* (Zoologie).
SCHERER, *Professeur,* (Physique générale et minéralogie).
DUGUE, *Professeur* (Calcul différentiel et intégral).
LE POUX, *Professeur sans chaire* (Physique appliquée).

Mme WALTER-LEVY, *Professeur sans chaire* (Chimie).
MM. ULRICH, *Professeur sans chaire* (Botanique).
REY, *Maître de conférences* (Zoologie).
JACQUET, *Maître de conférences* (Microbiologie).
BACHELET, *Maître de conférences* (Chimie générale).
LOZAC'H, *Maître de conférences* (Chimie biologique).
APERY, *Maître de Conférences* (Mathématiques générales).
PAILLOUX, *Maître de conférences* (Mathématiques).
COLOMBANI, *Maître de conférences* (Physique).
Mme LEROUX, *Maître de conférences adjoint* (Zoologie).

Mme R. CHAUVENET, *Chef de travaux* (Chimie).
MM. GRAFF, *Chef de travaux* (Chimie).
MESLIN, *Chef de travaux* (Botanique).
DURCHON, *Chef de travaux* (Zoologie).

Mlle TIBELIN, *Assistante* (Chimie).
M. PAREYN, *Assistant* (Géologie).
M. MARIE, *Assistant* (Physique).
Mme GHINEA, *Assistante* (Mathématiques).
MM. LEGRAND, *Assistant* (Chimie).
DOGUET, *Assistant* (Botanique).
SAUDRAY, Assistant (Zoologie).
HAMELIN, *Assistant* (Physique).
Mlle DUPUY, *Préparateur temporaire* (Géologie).
Mlle LEDIEU, *Préparateur temporaire* (Physique).

Secrétaire des Facultés : M. CAUDAL

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542714_0001

A MA FEMME

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A MES ENFANTS

GILBERT — NELLY — DANIEL — CLAUDIE

A MON PÈRE :

MARCEL GUÉDRAS

Ingénieur-Conseil,
Chevalier de la Légion d'honneur

A MA MÈRE

À la mémoire de mon Beau-Père :

Albert CHAUDRON

(1875-1950)

Professeur de Mathématiques,
Directeur honoraire d'Ecole Primaire Supérieure,
Chevalier de la Légion d'honneur.

A MA BELLE-MÈRE

A la mémoire de mon Maitre :

L.-F. GIRARDET

(1872-1950)

Professeur agrégé de l'Enseignement Supérieur,
Fondeur à Saint-Dié,
Ancien Président de l'Association Technique de Fonderie,
Chevalier de la Légion d'honneur.

A mes camarades du 148e R.I.F.,
morts au Champ d'Honneur.

A mes camarades des maquis de la Nièvre
morts pour la France.

La fonte
Contribution à l'étude de la cémentation dispersée

Introduction

Le présent travail consiste en une étude ayant pour but de cémenter la fonte à l'état solide et aussi lorsqu'elle est liquide au moment de l'introduction dans les moules.

La cémentation a pour but de transformer superficiellement un produit métallique qui conserve toujours l'état solide pendant le traitement.

Dans ce travail, nous avons voulu démontrer qu'il était possible d'introduire dans la fonte des métaux, modifiant ses propriétés, simplement dans les parties des pièces devant subir un travail spécial.

Pour obtenir une cémentation intéressante, il faut tenir compte de la texture de la fonte, c'est ce que nous traitons dans la première partie.

La fonte

La fonte liquide est constituée par un système dispersé dans un solvant, qui est le fer (1).

Le professeur GIRARDET définit la fonte eutectique, en disant que les éléments en présence ne sont pas en excès sur les quantités correspondantes à leurs solubilités réciproques à l'état liquide.

Nous pouvons dire que c'est une solution de différents corps dans un solvant qui est le fer :

$$Fe + (C + Si + Mn + P + S + etc.)$$

C'est surtout un alliage de fer et de carbone, c'est-à-dire un mélange de fer et de carbure de fer.

Le carbure de fer (Fe^3C), est insoluble dans le fer aux basses températures, par contre, il y est soluble aux températures élevées.

La fonte est un alliage pluriphasique! Le refroidissement a lieu sous forme de cristallisation qui commence par la formation de masses globulaires et ces dernières peuvent prendre naissance de plusieurs façons.

Dans une solution cristallisable, les cristaux ne peuvent apparaître que lorsque cette solution aura reçu des germes cristallins.

Cette cristallisation s'appelle cristallisation par filiation.

Nous avons une autre cristallisation, c'est la spontanée qui a lieu sans introduction de germes préalables.

Dans une fonte, allons-nous être en face de cristallisation par filiation ou spontanée?

Dans la fabrication de la fonte au cubilot, nous aurons en général, cristallisation par filiation, car dans la fonte liquide obtenue, nous allons avoir des germes que le cubilot ne peut détruire.

Ce qu'on appelle « hérédité des fontes » provient uniquement de ces germes cristallins qui se trouvent dans la fonte de première fusion, ou dans les vieilles fontes employées.

Pour obtenir une cristallisation spontanée, il faudrait que la fonte chargée au cubilot soit transformée en une solution homogène, ce qui provoquerait une formation de germes cristallins dans tous les points du métal.

La fonte étant une solution de plusieurs corps dans un solvant, qui est le fer, et si au moment de la coulée du cubilot, nous avons certains constituants qui ne sont pas dissous, du fait que le solvant est saturé, à la tempé-

rature où l'on coule, nous allons avoir au refroidissement, une cristallisation par filiation.

A tous points de vue, il est préférable d'obtenir une cristallisation spontanée, c'est la meilleure façon d'obtenir un métal à grain serré et résistant.

Pour obtenir cette cristallisation, il nous faut un métal fluide et très homogène, afin que les constituants soient bien dissous dans le solvant. Comment faire?

Il y a deux solutions :

1° la surchauffe;

2° augmenter le solvant.

Pour augmenter le solvant, nous devons donc ajouter du fer sous forme d'acier dans les charges en quantités suffisantes pour transformer en solution les particules solides ou liquides qui sont en émulsion.

Les additions d'acier au cubilot sont loin d'avoir un effet nuisible, au contraire, ces additions permettent de combattre dans la mesure du possible le phénomène « d'hérédité » en dissolvant les germes cristallins, plus ou moins nocifs qui se trouvent dans les fontes employées.

Lorsque l'on met de l'acier au cubilot dans un lit de fusion, il faut prendre des précautions, car la pratique prouve qu'il y a un pourcentage à ne pas dépasser, si l'on dépasse une certaine limite, la coulabilité va être mauvaise, nous aurons des rebuts par retassure (*) et des points durs se décèlent à l'usinage des pièces.

Il y a un pourcentage à ne pas dépasser et nous appellerons ce point critique « la saturation d'acier ».

Lorsqu'on établit un lit de fusion, il faut calculer la quantité d'acier à y introduire, en fonction des coulées précédentes qui entrent dans la charge. Cette quantité d'acier est calculée comme l'on calcule les autres éléments chimiques du métal.

Lorsque l'on fait une charge, on s'efforce toujours d'y introduire tous les rebuts de la coulée précédente. Ces derniers ont une composition chimique déterminée, mais en plus ils ont une certaine hérédité provenant de l'acier que nous avons mis dans les charges. Cette quantité d'acier est calculée comme l'on calcule les autres éléments chimiques du métal.

Lorsque l'on fait un lit de fusion, on s'efforce toujours d'y introduire tous les rebuts, jets et masselottes (**) de la coulée précédente. Ces derniers ont une composition chimique déterminée, que le laboratoire signale à la fonderie, mais en plus, ils ont une certaine hérédité provenant de l'acier que nous avons mis dans les charges.

La composition de nos charges précédentes étant de :

60 % de bocages (***),
30 % fonte hématite,
10 % acier,
FeSi et FeMn : quantités nécessaires.

Il est bien entendu que les bocages que nous employons ont une composition chimique déterminée par le laboratoire, mais ils ont une histoire métallurgique, c'est-à-dire l'appareil de fusion d'où ils proviennent et la quantité d'acier mise par charge.

Nous tenons compte de cette quantité d'acier, car celui qui est introduit par les bocages dans les fusions suivantes va augmenter pour obtenir un chiffre maxima à ne pas dépasser si l'on ne veut pas d'ennuis, qui va être de :

$$\frac{10}{100 - 60} = 25\ \%$$

Nous avons constaté qu'au-dessus de ce pourcentage nous avons de la retassure dans nos pièces, la coulabilité était mauvaise il ne faut donc pas dépasser 25 %, nous devons tenir compte de celui que nous introduisons par les bocages.

Il faut faire le bilan :

Supposons que nous voulons mettre par charge 70 % de bocage, la quantité d'acier introduite est de :

$$\frac{26 \times 70}{100} = 17{,}50\ \%$$

(*) Cavité inférieure, ou déformation de la surface produite par la contraction. Le tassement central que le métal subit après coulée par suite de la solidification progressive qui commence par la périphérie et qui se termine par le centre.

Lorsque l'on dit « ces pièces vont retasser », cela veut dire qu'il va se produire sur les pièces des creux, par suite du retrait du métal au refroidissement.

(**) Masses de métal que l'on mélange généralement à l'extrémité d'une pièce pour obtenir une pression plus ou moins grande sur le métal en fusion.

(***) Désignation vulgaire de la fonte, sous forme de vieilles pièces cassées.

Si nous ajoutons nos 10 % d'acier, nous avons :

$$17{,}50 + 10 = 27{,}50\ \%$$

Comme la saturation d'acier de notre cubilot est de 25 % nous devons y ajouter seulement :

$$25 - 17{,}50 = 7{,}50\ \%$$

Il est bien entendu que les phénomènes d'hérédité que l'on a observé dans la pratique sont fonction des matières premières (grosseur des grains, nids de graphite, histoire métallurgique) et, d'autre part de la provenance des bocages employés; de là, l'ennui de se servir de bocages dont l'histoire métallurgique n'est pas connue.

Là, le laboratoire a un grand rôle à jouer, il faudrait, en plus de l'analyse chimique, appliquer l'étude micrographique des fontes de première fusion avant l'emploi au cubilot et les employer en fonction de leur structure.

Nous pourrions, de ce fait, savoir la quantité d'acier à y ajouter et quelle sera la façon de conduire le cubilot. Cet appareil ne nous permet pas d'atteindre les températures élevées, il n'est pas question d'y faire de la surchauffe.

La saturation d'acier est fonction de l'appareil de fusion que l'on a à sa disposition. Il est bien évident que plus la température est élevée, ainsi que le temps de séjour à cette température de la fonte liquide, plus les coulées seront faciles et l'usinabilité meilleure. Les phénomènes d'hérédité ne seront plus les mêmes.

Les traitements mécaniques ont aussi une excellente influence sur la répartition du graphite dans le métal. Le professeur Girardet a apporté à cette question une grande amélioration avec son avant-creuset giratoire à la suite des cubilots (2).

Les fours rotatifs et électriques permettent une introduction plus grande d'acier dans les charges, du fait de l'augmentation de température obtenue.

Les fours rotatifs ont permis une grande amélioration au point de vue qualité du métal. Quant au four électrique, c'est l'appareil de réduction par excellence qui s'impose pour la production des moulages de qualité (3).

Pour obtenir des résultats intéressants, il faut connaître exactement ce qu'est la fonte, les diagrammes de solidification, et les connaissant, il est possible d'en déduire la texture en fonction de sa composition chimique et en tenant compte de la vitesse de refroidissement.

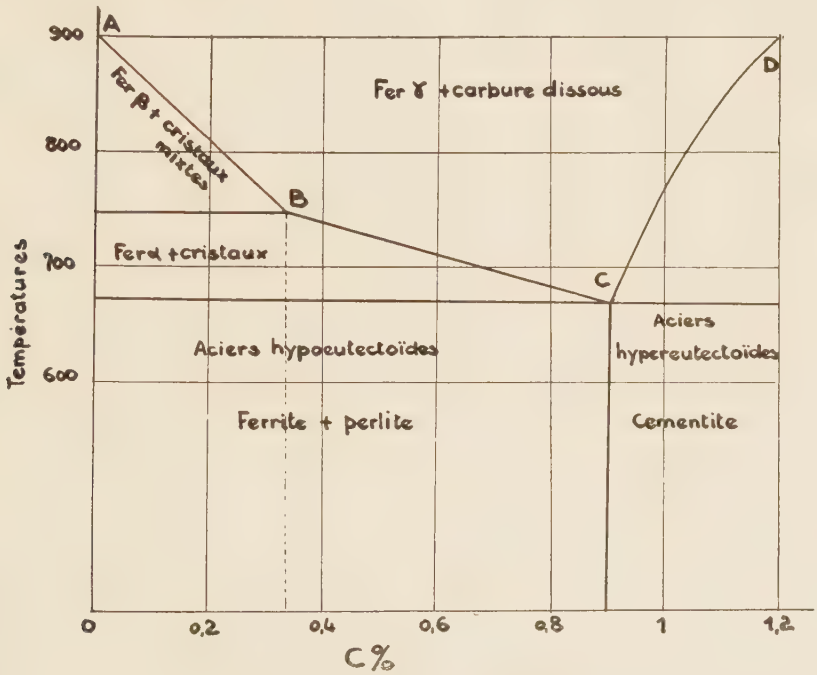


Fig. 1. — Diagramme de Rozeboom.

A l'inverse de l'acier, la fonte est dépourvue de malléabilité, ceci est une des causes de la forte proportion de carbone et celui-ci peut s'y trouver à l'état de graphite, c'est-à-dire libre.

Les aciers et les fontes ont un point commun puisque les propriétés physiques sont les mêmes, c'est-à-dire : fragilité, trempe, revenu. Il en est de même pour les propriétés physiques des carbures de fer par exemple, la fragilité et la dureté.

Donc les propriétés sont fonction de la structure comme pour les aciers, mais dans les fontes nous ne sommes pas en présence d'un carbure de fer, mais d'un carbure complexe de fer et de silicium.

Le professeur Howe dit que la fonte est une matrice hypo, hyper, ou eutectoïde dont la continuité est rompue par le graphite. Les fontes ferritiques ont la matrice d'un acier au carbone hypoeutectoïde, les fontes à cémentite correspondraient à un acier hypereutectoïde.

La fonte serait donc un acier hypereutectoïde où nous trouvons un excès variable de carbure de fer insoluble.

Le diagramme fer-carbone qui nous permet d'établir la structure des aciers va être insuffisant lorsqu'il est question des fontes qui sont des alliages fer-carbone-silicium.

Tschernoff a établi le premier diagramme fer-carbone en 1868. En 1889, Austen a mis au point son premier diagramme, et en 1899, Roozebom a étudié un diagramme, mais ce diagramme permet d'étudier la structure des alliages fer-carbone, il est insuffisant pour les fontes courantes qui sont des alliages fer-carbone-silicium.

Dans le diagramme de Roozebom (fig. 1) sur la ligne A.B.C.D. se trouvent les points de transformation. Au-dessus de ces points, le fer de l'alliage va passer des états α et β à l'état γ. C'est à cet état qu'il va dissoudre le carbone et va former avec lui une solution de fer et de carbone.

La solution solide des fontes a les mêmes lois que les points de transformation des aciers puisqu'elle est composée d'un acier hypereutectique et d'un excès de carbure de fer insoluble.

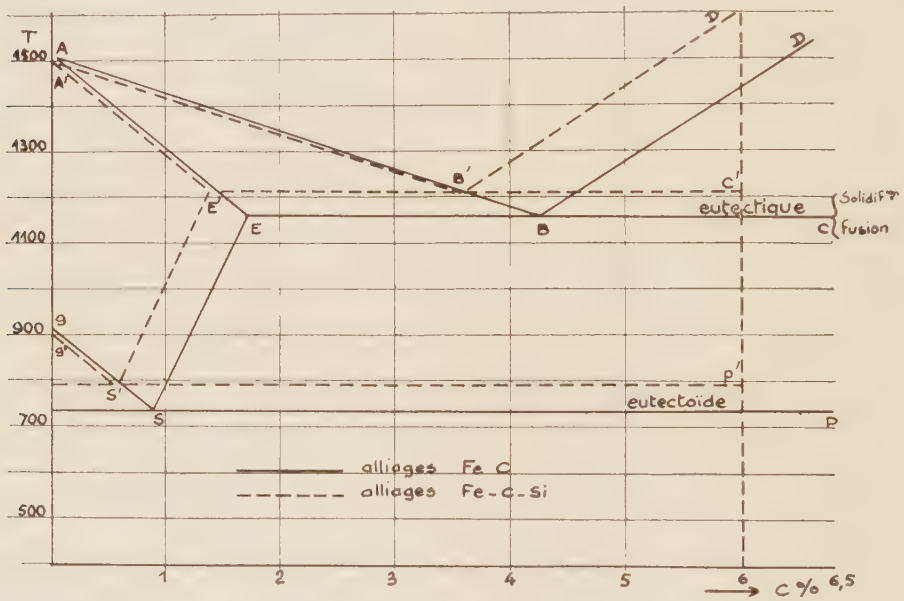


Fig. 2.

Si nous prenons les diagrammes des alliages fer-carbone-silicium nous pouvons constater que la ligne SE va être portée vers la gauche du fait du silicium, tandis que les lignes GS et AE ne bougent pas. Nous constatons aussi que le point E′, et S′ qui est le point de formation de la perlite sont plus élevés que dans les aciers.

Donc les teneurs en carbone du carbure C′, de l'eutectique B′, et de la température de formation de la perlite S′, sont supérieures à celles des carbures Fe-C. Le silicium pousse le diagramme vers la gauche et en haut.

Comme pour les aciers, les propriétés physiques des fontes sont déterminées par la structure.

Sa nature d'équilibre est donc une affaire indispensable si l'on veut faire une étude théorique des fontes.

Le diagramme fer-carbone (fig. 2) permet d'étudier les alliages fer-carbone, il est insuffisant lorsqu'il est question des fontes courantes qui sont des alliages fer-carbone-silicium.

Le carbure complexe de la fonte peut s'exprimer par la formule :

$$Fe^3C + Si^2Fe.$$

L'existence du siliciure de fer a été prouvée en 1901 par F. Lebeau (4).

Le pourcentage de carbure complexe de l'alliage peut se calculer d'après la formule :

$$(15 \times C\ \%) + (2 \times Si\ \%)$$

Pourquoi 15 et 2? Ces chiffres sont les rapports en poids de :

$$\frac{Fe^3C}{C} \quad \text{et} \quad \frac{Si^2Fe}{2Si}$$

En effet :

$$\frac{Fe^3C}{C} = \frac{(56 \times 3) + 12}{12} = 15$$

$$\frac{Si^2Fe}{2Si} = \frac{(28 \times 2) + 56}{28 \times 2} = 2$$

Si nous prenons une fonte répondant aux teneurs ci-dessous :

$$C = 3{,}2\ \%$$

$$Si = 2{,}1\ \%$$

Cette fonte contient :

$$(15 \times C\ \%) + (2 \times Si\ \%) = 48 + 4{,}2$$
$$= 52{,}2\ \%\ \text{de carbure total}$$
$$\text{et } 100 - 52{,}2 = 47{,}8\ \%\ \text{de fer}$$

Nous devons connaître aussi le pourcentage de carbone et de silicium que contient notre carbure, nous aurons :

$$\frac{100C}{15C + 2Si} = \frac{48 + 4{,}2}{320} = 6{,}44\ \%\ \text{de carbone}$$

$$\frac{100Si}{15C + 2Si} = \frac{48 + 4{,}2}{210} = 4{,}02\ \%\ \text{de silicium}$$

Le fer dissolvant 25 % de carbure, et comme nous en avons 47,8 dans notre fonte, il va nous donner un pourcentage de solution solide qui va être de :

$$\frac{47{,}8}{0{,}75} = 63{,}8\ \%$$

En plus de cette solution solide, nous avons du carbure eutectique insoluble qui est de :

$$100 - 63{,}8 = 36{,}2\ \%$$

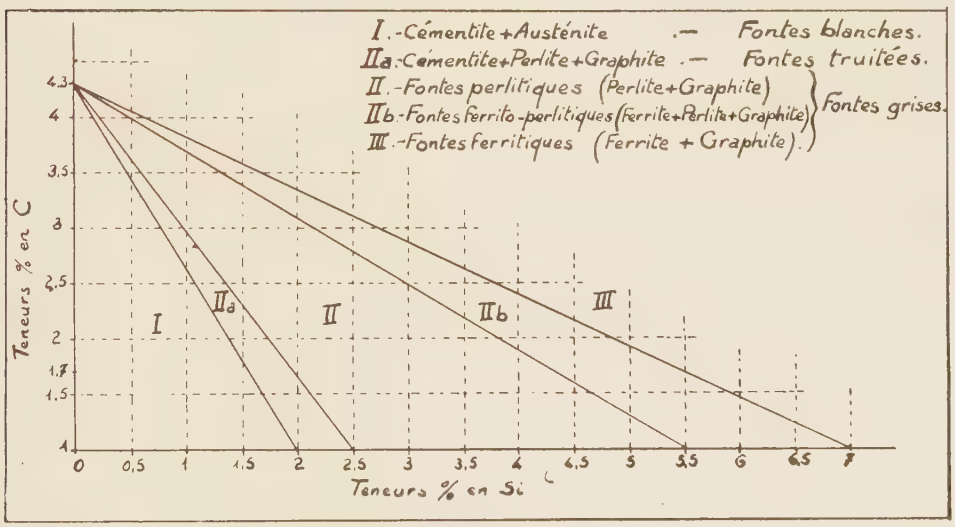


Fig. 3. — Diagramme de Maurer.

Le carbure complexe de notre fonte va donc contenir un pourcentage de carbone et de silicium qui va être de :

$$\frac{100C}{15C + 2Si} = \%\ \text{de C}$$

$$\frac{100Si}{15C + 2Si} = \%\ \text{de Si}$$

Pendant le refroidissement, les 63,8 % de solution solide saturée déposeront entre les températures des points E et S, 0,8 % de carbone sous forme de carbure libre (proeutectoïde) voir figure 2.

$$\frac{0{,}8 \times 63{,}8}{6{,}14} = 8{,}3\ \%\ \text{de carbure}$$

Après refroidissement complet (au-dessous de la température de la ligne SP) notre fonte aura :

36,2 % de carbure insoluble (eutectique) ;

8,3 % de carbure libre (proeutectoïde solide) ;

100 — (36,2 + 8,3) = 55,5 % de perlite.

Donc, en connaissant la teneur en carbone et silicium d'une fonte ordinaire, on peut connaître la structure primaire.

Connaître la structure primaire n'est pas suffisant, nous devons connaître la structure réelle et avec l'aide du diagramme, nous allons la déterminer.

La structure primaire est celle de la fonte telle qu'elle serait si le carbure complexe ne se décomposait pas. Tandis que la structure réelle est celle obtenue après décomposition partielle ou complète des carbures.

Plus la teneur en silicium augmente, plus le carbure est instable et il va être d'autant plus instable qu'il est plus riche en silicium. Un carbure de fer est stable, mais c'est l'inverse pour un carbure multiple de fer et de silicium, qui va se décomposer pendant le refroidissement lorsque nous allons atteindre la température de solidification, ou alors par un recuit des pièces, comme cela a lieu pour la fabrication de la malléable à cœur noir.

Le silicium a une influence que nous connaïssons sur la décomposition des carbures. C'est la raison pour laquelle l'on fait varier la teneur de ce métalloïde suivant l'épaisseur des pièces, afin d'avoir un métal gris, car nous savons que la vitesse de refroidissement après solidification, a une très grande importance sur la graphitisation.

Le refroidissement de la fonte est fonction de la chaleur spécifique du métal coulé, de la conductibilité des matières qui forment le moule (sable vert, sable étuvé, coquille, etc.), ainsi que de la pièce, son épaisseur, ou le quotient de son volume par sa surface.

La texture d'une fonte varie en jouant sur le carbone et le silicium. Si le carbone est élevé, on diminue la teneur en silicium, ou si le silicium est élevé, on peut diminuer le carbone.

Dans une fabrication de fonderie, l'on peut appliquer le diagramme de Maurer (fig. 3) qui représente l'influence du silicium et du carbone sur la structure. Il est partagé en trois parties suivant la teneur de ces éléments, et en établissant des lits de fusion, nous pouvons obtenir :

1° Fontes blanches (carbure + perlite).

2° Fontes perlitiques (perlite + graphite).

3° Fontes ferritiques (ferrite + perlite + graphite).

Nous obtiendrons la fonte, sous ces différentes formes, à la température où a lieu la décomposition du carbure.

En nous reportant à notre diagramme, nous aurons :

Au-dessus de E′ du graphite lamellaire.

Entre E′ et S′ du graphite modulaire.

Au-dessous de S′ du graphite précipité.

Au-dessus de E′ nous sommes dans le liquidus et nous aurons du carbure complexe qui va nous donner du carbone graphitique et de la solution solide.

Aux températures qui se trouvent entre E′ et S′ la décomposition du carbure complexe va être en graphite nodulaire et en solution solide saturée. Par contre, le silicium libéré du carbure qui va se dissocier dans la solution solide saturée, soit directement, soit sous forme de siliciure de fer, et au-dessous de la température de la perlite en S′, le carbure va se décomposer en graphite fin, ferrite et siliciure de fer.

Donc, le graphite prend des formes différentes, suivant la température, où le carbure se décompose.

D'après les travaux de Heyn et Bauer, la fonte se solidifie dans le système métastable et le graphite se forme par décomposition de la cémentite :

$$Fe^3C = 3Fe + C$$

Le silicium étant un graphitisant, il va favoriser la décomposition du carbure, et en jouant sur cet élément, nous pourrons obtenir des fontes ayant des propriétés physiques correspondant à ce que l'on demande.

Pour obtenir une fonte perlitique, l'on se tient généralement à :

$$\% C + \% Si = 5$$

Le pourcentage de silicium dans notre carbure complexe va nous donner une facilité plus ou moins grande, en ce qui concerne la décomposition, et nous pouvons dire que les fontes qui ont le même pourcentage de silicium dans les carbures, doivent se décomposer dans les mêmes proportions, pour des traitements thermiques équivalents, c'est-à-dire refroidissement ou recuit.

D'après la formule :

$$\frac{100Si}{15C + 2Si}$$

nous obtiendrons le pourcentage en silicium du carbure, et toutes les fontes ayant le même coefficient vont avoir un pourcentage équivalent de carbure décomposé pour un même traitement thermique, et ce pourcentage est proportionnel à la valeur du coefficient.

Il nous est donc facile d'obtenir des fontes ayant des teneurs variables en carbone et silicium et ayant une graphitisation identique, pour la même vitesse de refroidissement, ou pour le même traitement thermique, si c'est de la malléable à cœur noir.

Connaissant la texture primaire de notre fonte, nous devons maintenant obtenir la texture réelle.

Nous avions 36,2 % de carbure insoluble qui contient 6,14 % de carbone et 8,32 % de cémentite libre.

Nous devons trouver le point de fusion de l'eutectique.

Nous savons que la quantité de carbone du carbure complexe fer-silicium est :

$$\frac{100C}{15C + 2Si}$$

Le point E du diagramme (fig. 2) est de 1/4 de carbone du carbure.

En regardant le diagramme métastable par rapport au diagramme stable, nous voyons que la ligne S E du diagramme d'équilibre des alliages Fe-C subit, par l'addition de silicium, une translation vers la gauche.

Par contre, la ligne de ferrite G S, et la ligne du solidus A E, ne sont pas déplacées. Le diagramme d'équilibre d'une fonte Fe-C-Si, par rapport au diagramme Fe-C, est schématiquement reproduit par la figure 2.

Dans les fontes Fe-C-Si, le point de fusion de l'eutectique E′, et la température de formation de la perlite S′, sont plus élevés que dans les alliages Fe-C sans silicium.

Les teneurs en carbone du carbure C′, de l'eutectique B′, de la solution solide E′ et de la perlite S′ sont inférieures à celles des constituants correspondants des alliages Fe-C.

Le silicium pousse le diagramme à gauche et vers le haut. Le point figuratif en carbone est de 1/4 de carbone du carbure, ou E =

$$\frac{25C}{15C + 2Si}$$

Si nous avons une fonte contenant un pourcentage de carbure et de silicium du siliciure, la teneur de l'eutectique E′ est :

$$\% \text{ C de B}' = \% \text{ de C de E}' \times 2{,}5 = \frac{62{,}5}{15C + 2Si} = C\ \%$$

Celle de la perlite S′ est :

$$\% \text{ C de S}' = (\% \text{ de C de E}' - 0{,}8) = \frac{25C}{15C + 2Si} - 0{,}8$$

En effet pendant le refroidissement, la solution solide saturée déposera entre les températures de E′ et de S′, 0,8 % de carbone sous forme de carbure libre (proeutectoïde).

Le point de fusion de l'eutectique va varier, ainsi que la température de formation de la perlite, par rapport aux alliages Fe-C, elle va être de :

$$\Delta\theta = 350 \quad 1 - \left(\frac{15C + 2Si}{15C}\right) = {}^{\circ}\text{ centigrades}$$

$$1.500^{\circ} - 1.150^{\circ} = 350^{\circ}$$

Ces 350° représentent le nombre de degrés entre 1.500°, point de fusion du fer pur, et 1.150°, point de fusion de l'eutectique.

$\Delta\theta$ représente l'augmentation de température du nouvel alliage contenant du silicium. En effet, si nous étions en présence d'un carbure de fer pur, dont l'eutectique est 1.150°, nous aurions :

$$350^{\circ}\left(1 - \frac{15C}{15C}\right) = 350^{\circ}$$

Comme dans la fonte, nous avons du carbure contenant du silicium, le rap-

port entre le carbure et le nouveau carbure, qui est représenté par 15 C+2 Si, est changé.

Nous pouvons donc déterminer le diagramme d'équilibre de notre fonte :

Le carbure complexe contient 6,14 % de carbone (C′).

La solution solide saturée contiendra:

$$\frac{6,14}{4} = 1,53 \text{ \% de carbone (E′)}$$

La perlite contiendra :

$$1,53 - 0,8 = 0,73 \text{ \% de carbone (S′)}$$

La teneur en carbure eutectique sera :

$$1,53 \times 2,5 = 3,825 \text{ \% de carbone (E′)}$$

Le point de fusion de l'eutectique et celui de la température de formation de la perlite va être :

$$350 \left(1 - \frac{15 \times 3,2}{(15 \times 3,2) + (2,1 \times 2)} \right) = 28° \text{ C}$$

Point de fusion de l'eutectique :

$$1.150° + 28° = 1.178° \text{ C}$$

Température de formation de la perlite :

$$725° + 28° = 753° \text{ C}$$

En nous reportant au diagramme, nous voyons que :

a) au-dessus de E′ nous aurons du graphite lamellaire;

b) entre E′ et S′ nous aurons du graphite nodulaire;

c) au-dessous de S′ du graphite précipité.

Au-dessus de E′, nous sommes dans le liquidus et nous aurons du carbone graphitique lamellaire et de la solution solide.

Aux températures qui se trouvent entre E′ et S′, la décomposition du carbure complexe va être nodulaire, et en solution solide saturée. Par contre, le silicium libéré du carbure va se dissoudre dans la solution solide saturée, soit directement, soit sous forme de siliciure de fer.

Donc, le graphite prend des formes différentes suivant la température où le carbure se décompose.

Puisque nous savons que le point de fusion de l'eutectique est 1.178° (E′), la température de formation de la perlite au point (S′) est 753°, il nous est donc possible de calculer ce que nous allons obtenir comme graphite.

A la température de 1.178°, notre carbure insoluble, qui contient 6,14 % de carbone, va se décomposer pour nous donner du graphite lamellaire.

$$36,2 \times \frac{(6,14 - 1,53)}{100} = 1,66 \text{ g}$$

1,53 est le C % au point E qui est égal à 6,14/4.

La solution solide qui va nous rester après la décomposition du carbure eutectique va être :

$$36,2 - 1,66 = 34,54$$

Ces 34,54 vont s'ajouter à la solution solide :

$$63,8 + 34,54 = 98,34$$

A cette température, la solution de notre fonte est :

1,66 g de graphite lamellaire;

98,34 g de solution solide à 1,53 % de carbone.

Notre graphite lamellaire étant déposé, nous allons avoir formation de graphite nodulaire, entre E′ et S′.

Nos 98,34 g de solution solide vont nous donner :

$$\frac{98,34 \times 0,8}{100} = 0,786 \text{ g}$$

A 750°, la structure de notre fonte est :

1,66 g de graphite lamellaire;

0,786 g de graphite nodulaire;

97,554 g de solution solide à 0,73 % de carbone.

La solution solide qui reste va former de la perlite. La cémentite va se décomposer pour donner du graphite fin, et nous aurons :

$$\frac{97,554 \times 0,73}{100} = 0,712 \text{ g}$$

Nous avons donc 0,712 gr de graphite précipité et le reste va se décomposer en fer et siliciure de fer, soit:

$$97,554 \text{ g} - 0,712 \text{ g} = 96,842 \text{ g}$$

La texture de notre fonte est donc :

1,66 g de graphite lamellaire;
9,786 g de graphite nodulaire;
0,712 g de graphite précipité;
96,842 g de fer et siliciure de fer.

100,000 g

La structure micrographique de notre fonte sera celle indiquée au tableau I; la surface occupée par le graphique est quinze fois plus grande planimétriquement que celle des autres constituants.

Cette façon d'opérer nous permet de connaître la texture d'une fonte, pour un refroidissement donné.

Nous pouvons en déduire la quantité de graphite en fonction du refroidissement.

Il nous est facile, connaissant la marche de nos cubilots, d'établir un lit de fusion, nous donnant au chenal une fonte ayant le pourcentage de carbone et de silicium que l'on désire, afin d'obtenir une texture voulue.

La fonte liquide est donc un système dispersé, c'est-à-dire un liquide dans lequel se trouvent des particules solides, liquides et gazeuses, puisqu'à une certaine température nous avons dépôt de certains éléments : graphite lamellaire et nodulaire, perlite, dégagements de gaz, etc., ce qui donne bien la preuve que nous ne sommes pas en présence d'un mélange homogène, d'un mélange liquide monophasique.

La fonte, d'après ce que nous avons dit, peut être considérée comme un acier hyper-eutectique, ayant un excès de carbure de fer insoluble. Mais nous pouvons l'envisager comme un complexe, ou association de diverses substances, dont chacune est en équilibre avec toutes les autres, pour former le matériau « fonte » et sous un ensemble de propriétés qui en sont la caractéristique.

On peut agir séparément sur chacune d'elles et former des « fontes spéciales ». Mais, si on rompt l'équilibre structural, on la dénature.

Il est vain de faire des fontes à bas carbone, car on n'a plus qu'une fonte dénaturée, analogue à un *acier manqué*.

Ce qu'il faut faire, c'est respecter le carbone structural, ne pas le réduire, mais lui donner la forme optima, pour apporter l'efficacité maxima des propriétés utiles, avec le minimum de propriétés nuisibles.

Donc, il faudra lui donner par coulée la forme nodulaire et non appauvrir la fonte en carbone, ce qui la dénature.

TABLEAU I

		Surface	% de la microstructure
		—	—
Graphite lamellaire	1,66 × 15	24,9	17,3
Graphite nodulaire	0,786 × 15	11,79	8,1
Graphite fin	0,712 × 15	10,68	7,5
Fer et siliciure de fer.....	96,842 × 1	96,842	67,1
		144,212	100,0

D'autre part, il faut conférer à la matrice métallique les propriétés les plus avantageuses pour les emplois auxquels on la destine.

Il ne s'agit pas de diminuer la teneur en carbone, il faut améliorer la matrice métallique et celle de la *forme du graphite* et non sa disparition, qui est la négation même de la fonte, avec ses intéressantes propriétés par son remplacement par un acier imparfait, sous le nom de « *fonte à bas carbone* ».

Il faut donc produire de la fonte, avec la seule préoccupation de lui *conférer au maximum les propriétés caractéristiques qui justifient son emploi.*

Les deux améliorations fondamentales sont dans la texture, qui porte à sa valeur maxima les coefficients d'utilisation de la matrice métallique et de la *forme du graphite* pour assurer la survivance des caractères d'utilité du matériau qui sont à la base de ses emplois dans la construction des machines en évitant autant que possible ses inconvénients dus à sa forme naturelle : effet d'entaille, etc.

Dans la fonte, c'est le graphite qui joue le rôle d'entaille et lorsque ce sont de grosses paillettes, ayant des angles aigus, il y aura tendance à la rupture sous certaines tensions.

Il faut donc arriver à lui donner par coulée la forme nodulaire et non l'appauvrir en carbone, ce qui la dénature. Portevin (5), il y a quelques années, ne disait-il pas qu'un nouveau pas en avant

sera effectué lorsqu'on aura un moyen d'agir avec certitude sur la structure de solidification graphitique en affinant les parcelles de graphite et, surtout, en s'approchant de la forme nodulaire, car cette forme est celle où l'effet d'entaille est le moins sensible.

D'autre part, il faut conférer à la matrice métallique les propriétés les plus avantageuses pour les emplois auxquels on la destine.

Nous devons améliorer le matériau « Fonte » en amenant :

1° Sa matrice métallique complexe au maximum de résistance, en éliminant seulement *l'excès des constituants hors d'équilibre* avec les autres;

2° Donner à chacun d'eux la forme idéale concernant au maximum de propriétés utiles au matériau.

Connaissant la façon de former la texture de la fonte, d'après sa composition chimique et la vitesse de refroidissement, nous avons pensé qu'il était possible de la cémenter, mais pour cela, il ne faut pas oublier que chaque élément de texture va jouer différemment sur le corps cémentant.

THÉORIE DE LA CÉMENTATION

D'après Guillet (6), la cémentation est toute opération qui a pour but une transformation superficielle d'un produit métallurgique par absorption d'un nouvel élément, le produit métallurgique conservant toujours l'état solide durant le traitement.

La cémentation est un cas de diffusion relevant de l'activité moléculaire. Celle-ci est maxima dans les corps gazeux, elle est encore plus rapide dans les liquides et minimum bien qu'encore très nette dans les corps solides.

Si deux corps solides sont en contact et qu'ils soient diffusibles, la vitesse de diffusion s'accroît par la chaleur rapidement lorsqu'on atteint un état de transition tel que l'état pateux.

Colson (7) donne des exemples de diffusion de carbone dans le fer chauffé dans du noir de fumée, en atmosphère réductrice.

Elle se produit déjà au-dessus de 250° et devient sensible après vingt-quatre heures. Un fil de fer chauffé au rouge pendant deux heures dans du noir de fumée demeure malléable et brillant, mais *perd son poids*. Par contre, le noir de fumée a *augmenté de poids*. Il semble donc qu'à *basse température le fer diffuse plus facilement dans le charbon que le charbon dans le fer*. A haute température, c'est l'inverse, et il y a formation d'acier, le fil devient cassant.

La diffusion sèche ainsi produite a la plus grande analogie avec la diffusion des liquides.

Dans les liquides, pour qu'elle soit possible, il faut qu'ils se dissolvent mutuellement. *Donc, pour que deux solides se diffusent l'un dans l'autre, il faut qu'ils aient une affinité entre eux, ou plus généralement d'après* Colson, *qu'ils puissent réagir l'un sur l'autre.*

Suivant quelle loi le fer diffusé est-il distribué dans une masse de charbon? Colson a fait l'expérience suivante :

Dans un cylindre en charbon de

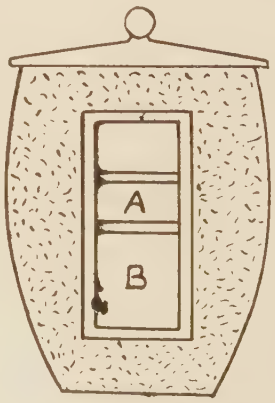


Fig. 4.

cornue (fig. 4), il emploie des disques en fer doux de même diamètre séparé par des couches de noir de fumée

comprimés de la même façon et il enferme le tout dans un creuset brasqué. Ensuite, il porte au rouge pendant un temps déterminé.

Supposons B un cylindre de noir comprimé, ayant une hauteur double de A. En dosant le fer contenu dans A et dans B et en retranchant le fer de A, de B, ce fer représente celui qui est contenu dans un cylindre égal à A, mais situé à une distance double du disque de fer.

De ces expériences, COLSON conclut qu'aussi longtemps que le fer reste acier, on a : $h \times p = \text{Cte}$, h étant la distance du disque, et p, le poids du fer contenu dans l'unité de volume de noir à la distance h du métal.

Lorsque le fer aciéré *devient fonte*, l'absorption du carbone dans le fer diminue, et à une température donnée, correspond un coefficient constant de diffusion.

Il faut retenir de ces expériences qu'il y a simultanément passage de carbone qui quitte le cément *dans le fer* et passage du fer dans la direction inverse pour pénétrer *dans le cément.*

On peut supposer que sur la surface de contact et, pour une température déterminée et constante, la vitesse de passage atteint une valeur constante qui limiterait la durée du phénomène jusqu'à un certain degré de saturation du disque, s'il était infiniment mince. A ce moment la limite de cémentation du disque serait atteinte.

Si nous considérons maintenant un disque épais nous pouvons, par la pensée, le diviser en tranches minces identiques au disque précédemment considéré. Alors la première tranche, en raison de sa teneur en carbone, va diffuser dans la tranche suivante avec une vitesse dépendant de la concentration de chaque côté de la surface de contact.

L'épaisseur de cémentation s'accroîtra ainsi graduellement de tranche en tranche. On conçoit qu'une tranche saturée de carbone dans les conditions de l'expérience fonctionne à son tour comme cément pour la tranche voisine, mais en *cément dilué*, par rapport au cément primitif, et n'entrant en parution que quand le carbone atteint la surface de contact avec la tranche suivante.

Le raisonnement ci-dessus s'applique également au cément, qui à son tour est cémenté par le fer, par un mécanisme analogue.

Si on considère le disque mince de la figure 5, on voit que l'existence d'une tendance à passage du fer dans

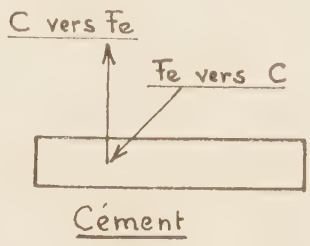


FIG. 5.

le cément agit en sens inverse de la tendance carbone vers fer qui s'en trouve diminuée d'autant. On conçoit que l'activité d'un cément donné puisse dépendre de *l'intensité* de cette tendance Fer → Cément. Toutefois, en contrepartie, cette action freinante va diminuer à mesure que progresse l'enrichissement en fer, action favorable des céments usagers.

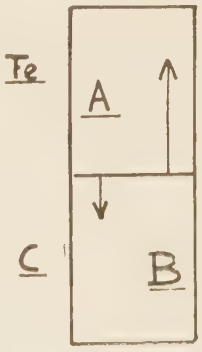


FIG. 6.

Mais on est limité par le fait possible de l'action directe du cément sur le fer qu'il renferme : *épuisement du cément.*

Il faut retenir de ces considérations que le passage du carbone du cément dans le fer, est accompagné d'un passage inverse du fer dans le cément, et ceci par un processus dont le mécanisme intime est variable (action des gaz) sans que diffère le résultat final

(intervention des produits gazeux). Il y a analogie entre la cémentation du carbone par le fer et celle du fer par le carbone.

En prolongeant l'action, jusqu'à l'équilibre, aurons-nous la même action en A qu'en B? (fig. 6).

L'activité du cément serait la différence entre la tension *d'émission du carbone*, et sa tension *d'absorption de fer*, en plus général, *du métal à cémenter*, d'où possibilité de changer l'activité du cément en l'additionnant de *corps augmentant* la première tendance, ou diminuant la seconde.

Dans le mémoire Seigle-Girardet, présenté au XVIII[e] Congrès de Chimie appliquée, il est démontré que le carbone passe de la fonte liquide, au fer doux qui y est immergé, d'autant plus violemment que cette fonte est plus riche en silicium.

D'une façon générale, on peut envisager la surface de séparation fonte-fer doux, comme séparant une solution concentrée de carbure dans le fer, d'une région de solvant pur.

Il y a donc tendance au passage du carbone de l'un à l'autre qui sera accrue, si la solution de carbure contient d'autres substances qui tendent à diminuer la solubilité dans le fer, surtout quand la température s'abaisse, c'est le cas du silicium.

Au contraire, le phosphore n'a aucune tendance à diffuser, il s'accumule dans la région limitant la surface d'échange.

Dans le même mémoire, Seigle et Girardet démontrent que si le fer doux est additionné de substances attirant le carbone, le manganèse par exemple, l'échange est plus considérable dans les mêmes conditions.

Si l'on applique ces faits expérimentaux à la cémentation métallique, on voit qu'on pourra accélérer la diffusion en composant le cément de telle sorte, que le métal à *diffuser tende à sortir du cément*, et qui est le fer.

Il faut choisir la fonte de telle sorte qu'elle ait un pouvoir *attirant pour le métal du cément*, et pour cela il faut lui donner une composition convenable et l'additionner, par exemple, de métaux doués d'une certaine affinité pour la substance à introduire par cémentation.

CÉMENTATION PAR LES CORPS AUTRES QUE LE CARBONE

La cémentation par les ferros alliages (8) n'ouvrent aucune voie d'application, sauf peut-être celle par le *ferro-glucinium* qui permet d'obtenir une dureté extraordinaire.

D'après les travaux de Cournot, il y a lieu de penser au manganèse.

L'étain peut aussi être envisagé.

On peut envisager aussi la marche de la cémentation métallique par les ferros alliages, dans le cas de la fonte, qui est le plus complexe.

La limite de séparation du cément et de la fonte est celle de deux solutions ferreuses complexes qui vont diffuser l'une vers l'autre les divers éléments qu'elles renferment avec une intensité qui dépend pour chacune de sa pression osmotique.

Du côté « cément », elle déterminera le passage de l'élément au travers de la surface de séparation vers la fonte. Mais d'autre part, la pression osmotique interne dans la fonte *finira cette pénétration.*

Du côté « fonte », les éléments qu'elle contient sont poussés vers le fer du cément avec tendance à équilibrer les pressions osmotiques de chaque côté de la surface de séparation. Il y aura donc *échange réciproque avec tendance à égaliser des concentrations*, pour chaque élément diffusible.

Le carbone de la fonte migrera vers le ferro-alliage, qu'il pourra transformer en *carbure peu diffusible.*

Au contraire, le cément devra régénérer *du métal libre*, au contact de la fonte, et *nulle autre substance* pouvant diffuser dans la fonte.

De son côté, il ne recevra rien de celle-ci, le métal étant absorbé dès sa formation. Il faut donc que les substances susceptibles de former des cémentsoient des sels facilement réductibles : oxydes métalliques, carbonates (Na^2CO^3, $ClNH^4$, NaCl, etc.).

Le réducteur sera le carbone même du *cémenté*, et le fer qu'il contient.

Il pourrait être une solution dans un métal non miscible au fer, ou gêner ce métal par réduction, c'est le cas du *plomb*, peut-être aussi du *cuivre*, qui est très peu soluble, etc., et en général de tous les métaux peu ou point miscibles au fer à *froid* et sans affinité pour le *carbone*.

Pour cémenter par les métalloïdes, le carbone excepté, on peut employer des composés *volatils* ou *gazeux* ou des composés *fixes*.

Des composés *volatils*, les plus indiqués sont les chlorures, les *gazeux* sont les hydrocarbures.

La méthode serait la même pour l'emploi des sels métalliques, mais c'est la *partie métalloïdique* que l'on aurait en vue: sulfures de Na, Ca, Fe, Pb, Cu — ... arsénites, plus réducteurs, phosphates, plus réducteurs, etc... arséniures, phosphures, etc.

Pour cémenter notre fonte, nous devons tenir compte, comme il a été dit précédemment, que c'est un échange d'éléments contenus *dans le cément*, avec d'autres contenus dans le cémenté.

Il s'ensuit que dans le *choix du cément*, on doit éliminer autant que possible les éléments diffusibles, autres que *l'élément cémentant* que l'on a choisi comme facteur principal de l'opération.

Au contraire dans le *cémenté*, il faudra éviter la présence d'éléments secondaires enclins à attirer des substances appartenant à la composition pratique du *cément*.

On s'efforcera donc par ce choix, d'intensifier *l'intensité du cément* et la durabilité de son action, et de *réduire au minimum* les modifications complexes *du cémenté*, en définissant mieux l'action cémentante mise en œuvre.

Comme le cémenté est la fonte, le problème revêt une particulière complexité car nous n'avons plus affaire à une substance homogène, mais à un agrégat dont les éléments de texture jouissent de *propriétés individuelles distinctes vis-à-vis du cément*.

Si la ferrite, par exemple, se cémente facilement et régulièrement par l'élément de base du cément, cette facilité de diffusion sera variable dans les solutions solides de ferrite, siliciées, phosphatées, etc., etc., de sorte qu'il y aura tout d'abord transformation individuelle de chaque élément de texture, puis réaction de chacun de ses éléments modifiés sur ses voisins qui ne sont plus en équilibre structural avec eux. Il y aura tendance vers un nouvel équilibre textoriel par action variable avec les circonstances.

Cet état modifié affecte une profondeur plus ou moins grande de la pièce, suivant la durée de cémentation, la température, la composition chimique, etc.

De ces considérations nous en déduisons que :

1° *La diffusion des éléments du cément dans la cémentite*, sera indépendante des propriétés particulières du *cémenté* à la température supérieure au point d'austénite Ac^1, elle sera homogène dans toutes les parties de la masse à l'état austénitique. Celle-ci recevrait, et diffuserait dans toutes leurs parties la substance cémentante, et la solution ainsi réalisée réagira chimiquement et physiquement sur les régions contiguës (diffusion consécutive à la pression osmotique), régions à carbure et à graphite.

Si la durée du maintien à température est suffisante, on atteindra l'équilibre structural, *à cette température*, mais lorsqu'elle baissera jusqu'à l'ambiance par exemple, il se produira les changements textoriels et structuraux prévus par le diagramme.

Le principal sera la transformation de l'austénite en perlite hors du passage Ar^1, lequel pourra différer de valeur avant cémentation.

La fonte présente deux points de transformation, l'un à chaud, le point Ac^1 qui marque son homogénisation en une solution solide qui est l'austénite. L'autre point a lieu au refroidissement, c'est Ar^1, et il indique la trans-

formation inverse et l'apparition de l'eutectoïde : la perlite.

2° Outre ce premier phénomène, qui pourra être le plus marqué, il est

c'est-à-dire au *recuit* : graphitisation de la cémentite, mise en liberté de ferrite.

Il sera donc utile de faire d'abord

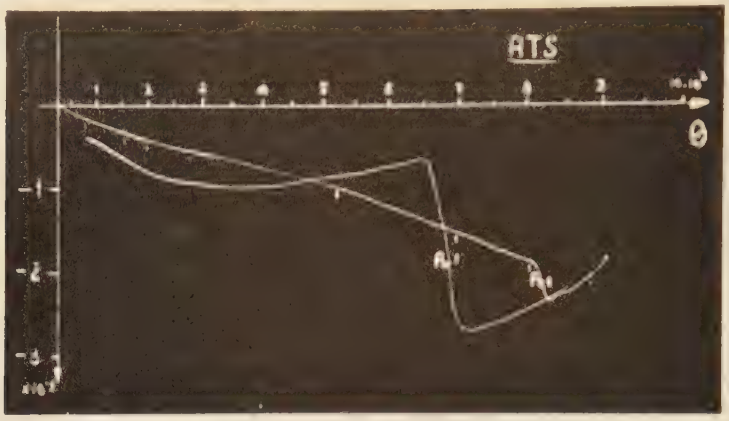


Fig. 7.

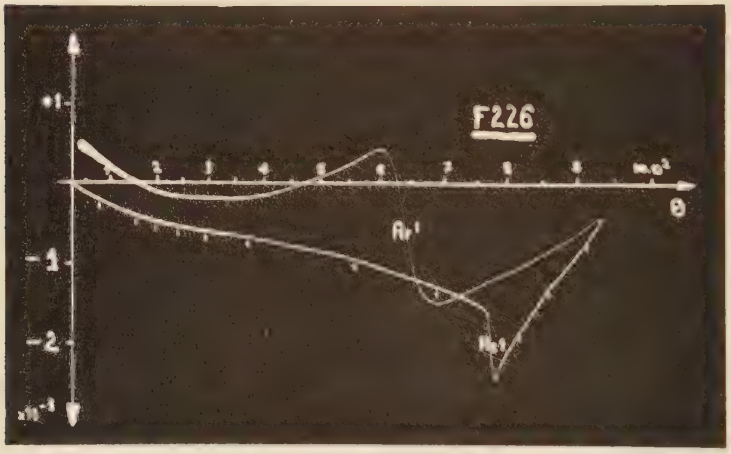


Fig. 8.

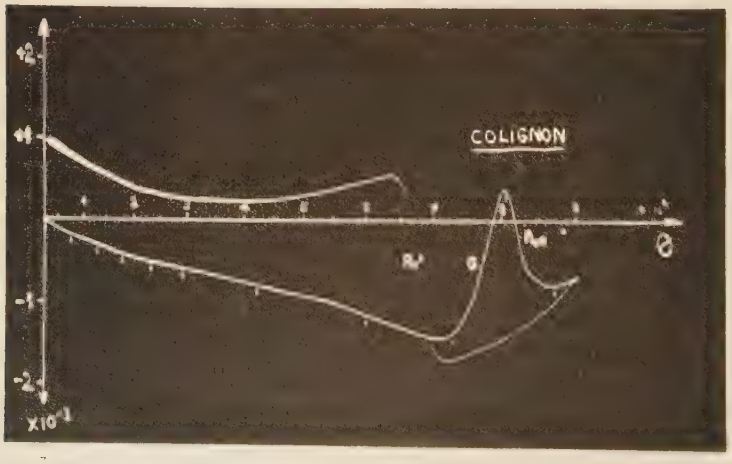
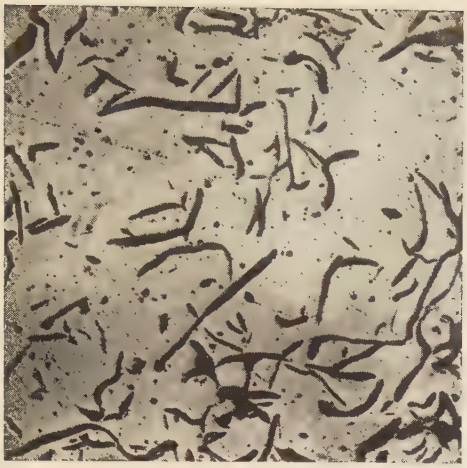


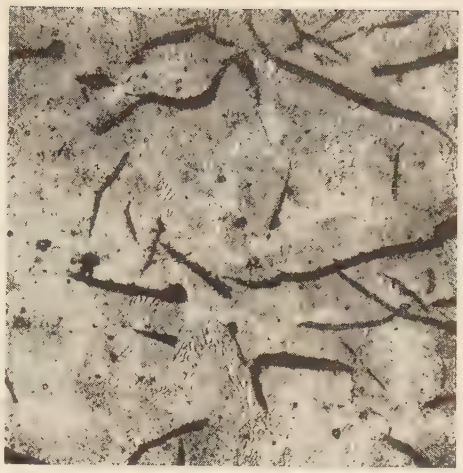
Fig. 9.

à prévoir que *la fonte éprouvera simultanément les changements irréversibles,* dus à la température seule,

l'étude *dilatométrique* de la fonte et ensuite de la suivre d'après les indications obtenues.

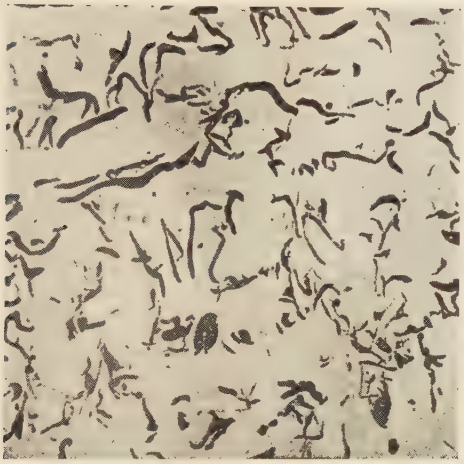


× 65



× 150

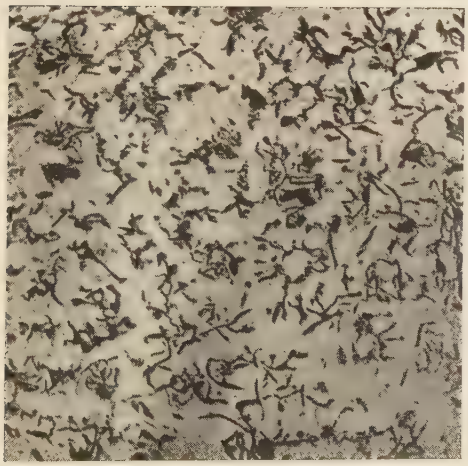
Fig. 10.



× 65

× 150

Fig. 11.



× 65

× 150

Fig. 12.

C'est cette fonte à *structure et texture stabilisées*, qui devra être soumise aux essais de cémentation.

Ce recuit, de même que les cémentations, devra se faire à l'abri des réactions gazeuses, *c'est-à-dire dans le vide.*

Pour commencer nos essais nous

TABLEAU I

	C	Si	Mn	P	S
	—	—	—	—	—
Fonte I . . .	3,28	2,02	0,67	0,40	0,076
Fonte II. . .	2,89	1,23	0,78	0,066	0,02
Fonte III . .	3,08	2,16	0,86	0,46	0,068

avons pris trois fontes ayant les compositions suivantes données au tableau I.

Les essais dilatométriques furent faits au dilatomètre Chevenard (fig. 7-8-9). Cet appareil permet de connaître la stabilité thermique de nos fontes, ainsi que leurs points de perlite, et d'austénite, et de l'hystérésis qui les sépare. L'on peut augmenter cette hystérésis pour que la fonte puisse subsister à l'état perlitique ou austénitique, suivant la température où elle est utilisée.

Cet appareil est des plus utiles pour l'étude des fontes, car le point d'austénite de la fonte dépend de sa composition *réelle*, que l'on ignore toujours, malgré l'analyse chimique. Le seul moyen pratique est la détermination par le dilatomètre.

Fonte I. — Très grosses lamelles de graphite et mauvaise répartition de ces dernières. Perlite à gros éléments, un peu de stéadite (fig. 10).

Fonte II. — Graphite lamellaire grossier uniformément réparti, matrice perlitique (fig. 11).

Fonte III. — Graphite fin et uniformément réparti, matrice perlitique, un peu de stéadite (fig. 12).

Nous avons trois fontes de compositions et textures variables.

Les essais sont faits en perforant une carotte de $\varnothing = 8$ mm et 75 mm de long (fig. 13). Le diamètre du trou intérieur est de 4 mm. C'est à l'intérieur de celui-ci que nous avons introduit nos céments, contenant 1 % de NH^4Cl, comme flux. Ce chlorure d'ammonium a pour but de fixer le carbone qui tenterait de migrer dans le cément.

Nos essais furent faits en employant du sulfure de plomb, sulfure de zinc, sulfure d'antimoine, oxyde de plomb et oxyde d'étain.

Le cément fut introduit à l'intérieur du tube et tassé à l'aide d'une tige de

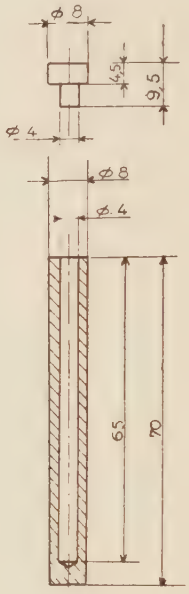


Fig. 13.

fer. Le tube est fermé à l'aide d'un bouchon de fonte.

Ces tubes ainsi préparés furent introduits dans le four électrique spécialement conçu. Ce four n'est pas grand afin d'avoir un équilibre de température rapide.

Description du four

Un bloc cylindrique (fig. 14) en acier de $\varnothing = 120$ mm et de 95 mm de haut, où se trouve 12 trous de $\varnothing = 8{,}5$ mm et 75 mm de haut dans lequel nous introduisons les éprouvettes à cémenter.

Dans le centre, et à la partie inférieure du bloc d'acier, est pratiqué un trou de $\varnothing = 18$ mm et 70 mm de long servant au logement de la canne pyrométrique.

Tout autour de ce bloc cylindrique est une résistance isolée par du réfractaire.

Au-dessus, il y a une fermeture isolée par de l'amiante pour supprimer les pertes de température inévitables sur la grande surface du couvercle.

Ce four prend 4 ampères sur 220 volts. La puissance est de 900 à 1.000 watts. La température est réglée

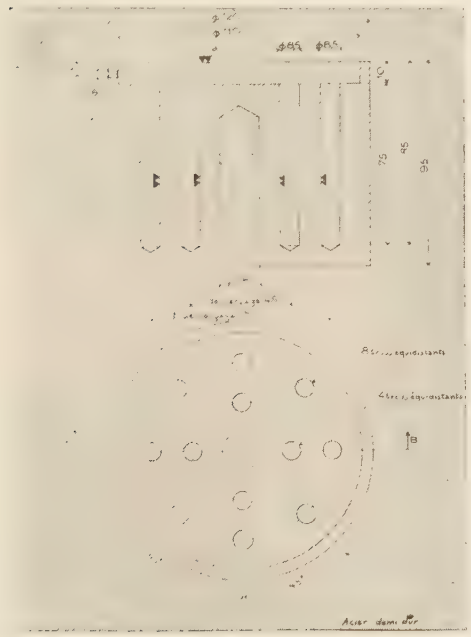
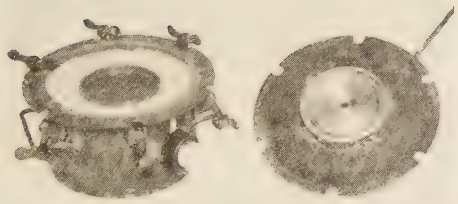


FIG. 14.



à l'aide d'un régulateur. Le tout repose sur un support de tôle soudée et est isolé de cette tôle par de l'amiante. Dans le centre du couvercle il y a un trou d'aspiration, relié à une trompe à eau, pour faire le vide à l'intérieur.

a) LA CÉMENTATION PAR PbS, SnS, Sb^2S^3 ou ZnS Sulfure de plomb

Le four est réglé à la température de 700° pendant 9 h, et nous l'avons mis en route le lendemain pendant 7 h, à 850°.

Lorsqu'il est tombé à la température ambiante, nous l'avons ouvert pour observer les éprouvettes, celles qui avaient du sulfure de plomb étaient presque vides et au fond nous avions du plomb.

L'examen micrographique prouve que ce sulfure a pénétré dans le tube en se dirigeant vers l'extérieur.

Le sulfure a pénétré à l'intérieur de la fonte en corrodant la ferrite, qu'il transforme en sulfure, et le plomb fondu va prendre la place de la ferrite pour remplacer dans la texture celle qui est dissoute à l'état de sulfure.

La fonte va réagir contre ces inclusions de plomb, métal non miscible au fer, et les expulsera vers l'extérieur.

La cémentation par le sulfure de plomb nous indique que le sulfure en s'associant à une certaine quantité de sulfure de fer qu'il a formé donne une phase complexe qui est très fluide et diffusible, et qui, par les espaces intergranulaires, va progresser en y déposant du plomb qui y demeure dispersé.

La réaction physique de la texture contre ce métal non miscible va le pousser vers la périphérie et l'expulser.

A ce moment va entrer en jeu la durée de température et la constitution de la fonte.

GIRARDET a observé jadis un cas extraordinaire. Un creuset à plomb fondu pour la trempe des limes, fait par lui, avec des soins spéciaux, laisse au bout de quelques jours filtrer le plomb fondu par des pores invisibles. De plus, des feuillets de 3 à 4 mm d'épaisseur, très lisses, se détachaient et jaillissaient à la surface du plomb fondu.

Le plomb qui a donné ces phénomènes inattendus était certainement du plomb de tuyau à gaz, peints, et sans doute sulfurés.

La fusion les a changés en plomb, plus ou moins sulfurés et, c'est la migration du sulfure de fer provenant de la réaction ci-dessous qui a occasionné le passage :

$$PbS + Fe = FeS + Pb$$

Lorsqu'on a de la fonte dans une poche et que, pour une raison quelconque il y a du retard pour la coulée,

Fig. 15. — Fonte I (× 150).

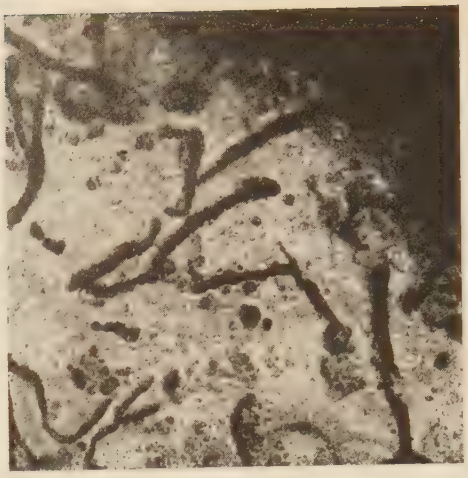


Fig. 18. — (×150).

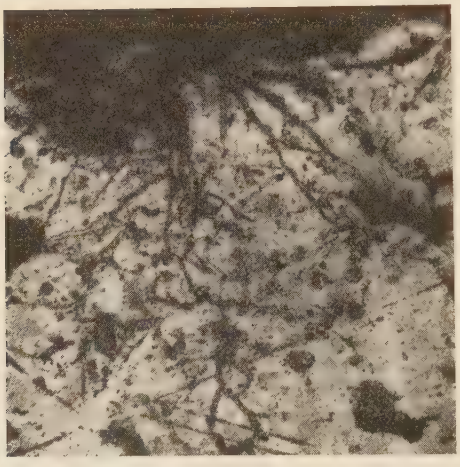


Fig. 16. — Fonte II (× 150).

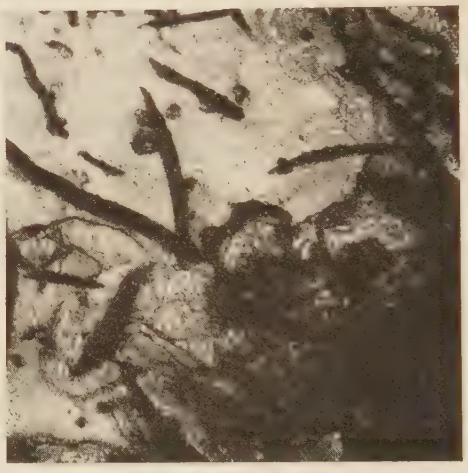


Fig. 19. — (× 200).

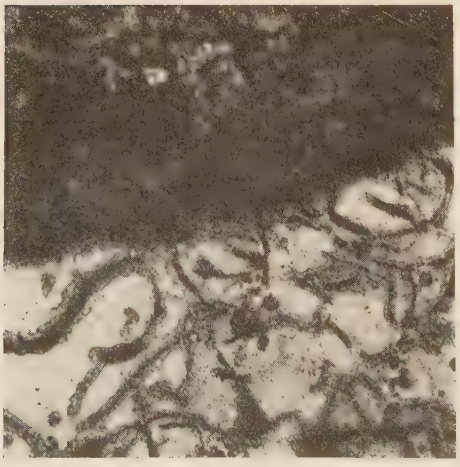


Fig. 17. — Fonte III (× 150).

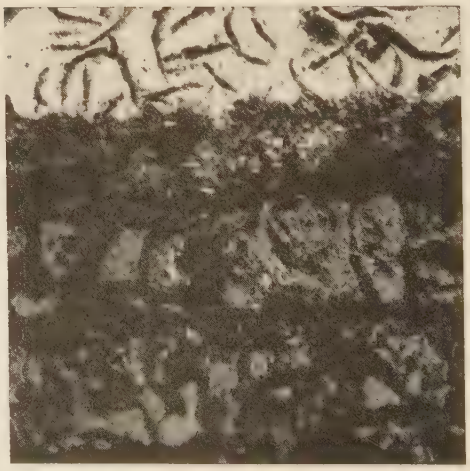


Fig. 20. — Fonte I (× 150).

le métal baisse de température, et de ce fait, la fluidité diminuant, l'on risque d'avoir des pièces mal venues. En mettant dans la poche un morceau de plomb, la fluidité augmente, et l'on peut faire la coulée.

Le plomb dissout certains constituants du ciment des grains, ce qui explique la fluidité que donne à la fonte liquide le peu de plomb qu'on y a ajouté.

C'était en principe connu des vieux fondeurs, c'était une constatation dont ils ne connaissaient pas la réaction.

Le sulfure de plomb que nous obtenons d'après la réaction ci-dessus se substitue à la ferrite qu'il a transformé et, poussé par le plomb métal demeuré sur place, il chemine par les fissures qu'il a ainsi créées, ce qui prouve que pour une paroi mince, comme c'est le cas pour nos éprouvettes, qu'il peut arriver à l'extérieur, puis laisse le passage libre au plomb qui exsude en gouttelettes à l'orifice des pores.

Ces pores, ou canicules, naissent d'abord dans les parties ferritiques, et il semble que dans la fonte, il y a d'abord sulfuration de la gaine entourant les lamelles de graphite. Sur place, le pouvoir dissolvant du sulfure de fer sur le fer lui-même contribue à élargir la canicule dans lequel demeure le plomb métal qui s'y est formé.

Sous l'action des forces capillaires ou autres, il peut progresser dans la canicule et s'épancher à l'extérieur, si la corrosion sulfureuse s'est poursuivie jusqu'à la surface libre.

Naturellement, ce cheminement de liquide corrosif de sulfure de fer, dissoudra toutes les parties solubles qu'il rencontrera dans son voisinage immédiat, d'où l'existence de plages de plomb, où il y avait des plages ferritiques riches.

Les fissures graphitiques perdent peu à peu leur graphite qui est remplacé par de fines aiguilles de plomb cristallisé avec des tendances à l'aspect dendritiques. La ferrite incluse dans le graphite se dissout elle-même, libérant les cristaux individuels de graphite qu'elle sertissait.

Suivant la durée de l'action et le degré de la température, la corrosion par le sulfure de fer sera plus ou moins intense, ainsi que le dégagement de plomb qui en résulte, d'où une action variable sur la perlite, qui perdra sa ferrite, pour aboutir finalement à une masse plombeuse, dans laquelle seront incluses des lames résiduelles de cémentite.

L'examen microscopique est le suivant :

Fonte I (fig. 15). — Réduction du carbone perlitique assez faible. Le long des lamelles de graphite se trouve un constituant qui est du sulfure de fer, car le cheminement du soufre du sulfure de plomb doit se faire le long de la ferrite qui entoure les lamelles de graphite.

Fonte II (fig. 16). — Décarburation le long du trou très nette, il n'y a rien le long des lamelles.

Fonte III (fig. 17). — Graphitisation de la cémentite eutectoïde, malléabilisation le long des lamelles de graphite sur une faible épaisseur. Le long de ces lamelles, il y a pénétration de la solution de sulfure.

Sulfure d'étain

Avec le sulfure de plomb, nous avions un métal non miscible, maintenant nous avons affaire à un métal qui diffuse dans le fer, la diffusion de l'étain est plus intense, et la zone de pénétration suit le graphite. La coalescence est complétée sur toute la surface de l'échantillon. La texture est à fond blanc et de petites plages de perlite sont dispersées dedans, ainsi que des filaments graphite-perlite. Il y a donc diffusion accélérée et intense de l'étain et dispersion des résidus de perlite dans la masse de fond (fig. 18).

Sulfure d'antimoine

Il n'y a pas de coalescence. Infiltration d'un constituant fortement attaquable. Présence de cristaux blancs à l'état bleuté. Le graphite n'est pas touché, la zone de pénétration se fait le long des lamelles (fig. 19).

Sulfure de zinc

L'action du zinc métal qui se combine à la ferrite est nettement corrosive. Il pénètre par des canaux inter-

granulaires qu'il agrandit par corrosion de la perlite voisine.

Dans la *fonte I*, la zone de pénétration se manifeste par une forte attaque, et par une faible coalescence de la perlite (fig. 20).

Fonte II. — Coalescence de la matrice perlitique sur toute la surface. Forte attaquabilité, l'on ne distingue pas de zinc de pénétration (fig. 21).

Fonte III. — Comme pour la fonte I, le zinc de pénétration se manifeste par une attaque plus prononcée. Pas de coalescence de la matrice perlitique. Pas de graphitisation (fig. 22).

Fig. 23. — Fonte I (× 150).

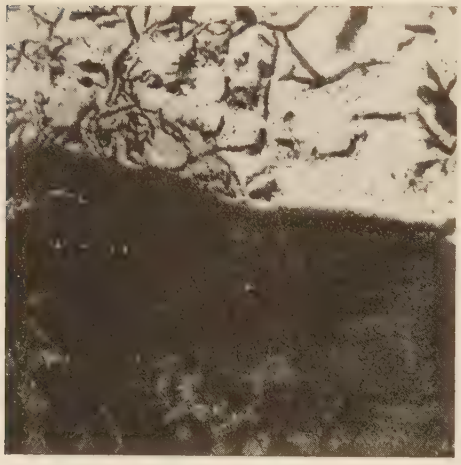


Fig. 21. — Fonte II (× 150).

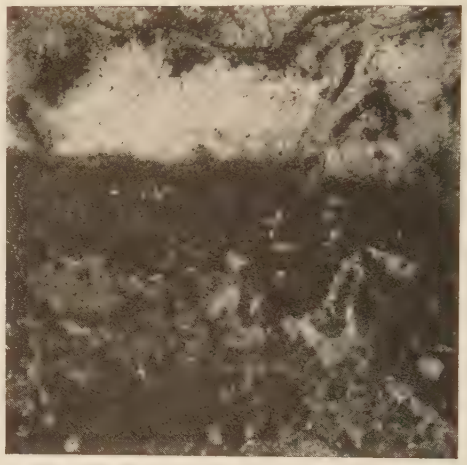


Fig. 24. — Fonte II (× 150).

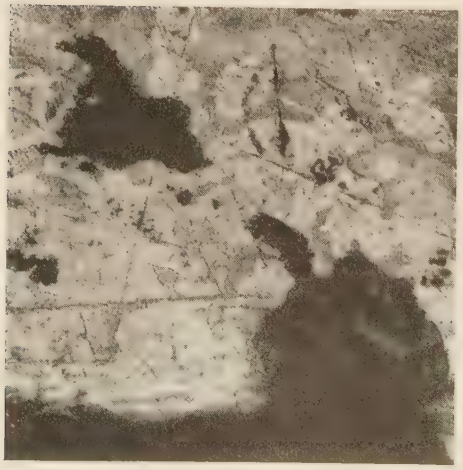


Fig. 22. — Fonte III (× 150).

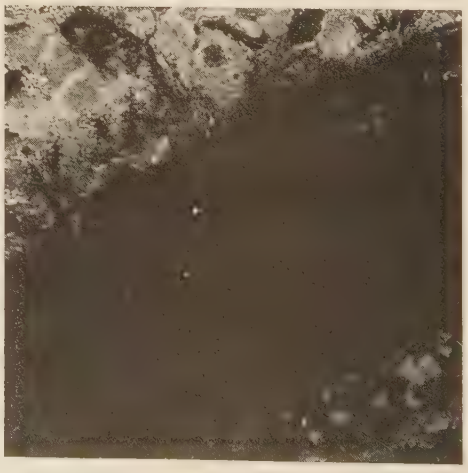


Fig. 25. — Fonte III (× 150).

b) LA CÉMENTATION PAR PbO et SnO^2 Oxyde de plomb

Après cette cémentation par des sulfures, nous avons cémenté par des oxydes.

L'action de l'oxyde de plomb est plus brutale que celle du sulfure de plomb sur la fonte. L'oxyde scorifie certains éléments de texture et donne une scorie qui reste sur place et peut, dans certains cas, constituer une protection pour le reste.

L'oxyde de plomb corrode la fonte en donnant du plomb et de l'oxyde de fer, lequel s'allie à l'excès non encore transformé en oxyde de plomb, ou en oxyde double très fusible, lequel se glisse dans la texture en corrodant de préférence la ferrite qui borde les lamelles de graphite, ce qui lui ouvre des voies de pénétration.

Le graphite dépouillé de sa gaine ferritique est réduit à des filaments. Le plomb formé sur place occupe les espaces libérés par disparition de la ferrite et on observe, comme pour la cémentation au sulfure de plomb, le très curieux spectacle d'une fonte comportant comme éléments de texture des plages de plomb métal *non miscible* qui s'y introduit à la suite de l'oxyde de plomb qui l'a engendré sur place.

La scorie qui résulte de l'action de l'oxyde se loge ou elle peut dans les interstices produits et constitue un grossier réseau. Cette pénétration n'est pas toujours régulière et dépend des accidents de la texture et cela est très frappant dans nos fontes.

La fonte I se cuirasse d'une ceinture de scorie, qui rend difficile la pénétration du plomb, tandis que la fonte II est plus perméable et s'imprègne avec une certaine régularité.

L'examen microscopique par attaque à HNO^3 alcoolique est le suivant :

Fonte I. — Décarburation de la ferrite, pénétration assez accentuée (fig. 23).

Fonte II. — Il s'est formé une couche de plomb dans la couche d'oxyde collée au métal. Dans la zone adjacente à cette couche, on voit le graphite fin provenant de la décomposition de la cémentite eutectoïde. Ce graphite fin migre sur les lamelles de graphite déjà existantes (malléabilisation de la matrice perlitique (fig. 24).

Fonte III. — La décarburation est moins prononcée que dans les précédentes. La malléabilisation de la matrice perlitique est beaucoup moins prononcée. On voit des traces de perlite à l'intérieur des grains (fig. 25).

La malléabilisation de la fonte est particulièrement logique. L'oxyde de plomb est un cément extrêmement actif, trop actif de ce point de vue particulier. D'où supériorité probable du sulfure de plomb.

Oxyde d'étain

La micrographie permet de voir une zone de pénétration qui se manifeste par une attaque plus prononcée et par la coalescence de la perlite.

Fig. 26. — (× 150.)

La dispersion est en ponctuations blanches, régulières, fines, logées dans les espaces intergranulaires (fig. 26).

ACTION SUR LES CÉMENTS

Afin d'être sûr qu'il y avait échange entre le cémenteur et le cémenté, nous avons fait après l'opération de cémentation l'analyse chimique des céments.

L'oxyde de zinc qui nous servit n'avait pas de fer et de manganèse, et nous en avons trouvé.

Nous avions 73 % de zinc et cette teneur a baissé. L'analyse est la suivante :

Mn = 0,40 %
Si = 1,93 %
Zn = 61,00 %

Nous pouvons en déduire qu'il y a eu infiltration de fer et de manganèse dans l'oxyde de zinc et passage de zinc dans l'éprouvette.

Nous avons fait l'analyse de l'oxyde d'étain et du sulfure de zinc, nous trouvons des résultats identiques.

L'analyse de SnO^2, ayant servi à la cémentation est la suivante :

SnO^2 = 96 %
Fe = 2,20 %
Mn = néant

Les analyses du sulfure de zinc sont indiquées au tableau II pour les trois fontes :

TABLEAU II

	Si	Fe	ZnS
	—	—	—
Fonte I	0,37	4,21	95,20
Fonte II	0,45	5,39	95,05
Fonte III	0,40	3,50	96,00

CONCLUSION DE LA 2e PARTIE

D'après nos essais, nous pouvons en déduire que les fontes ayant un cément sulfureux sont plus attaquables que celles ayant un oxyde.

De cet examen, nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

La pénétration du métal miscible ou non au fer est influencée par la texture de la fonte, non moins que par la composition chimique.

III. — MISE EN PRATIQUE INDUSTRIELLE (Cémentation dans les moules)

D'après nos travaux, nous sommes devant un nouveau mode de cémentation de la fonte que nous pouvons nommer « cémentation dispersée ».

Au lieu de produire dans la texture du métal cémenté un cheminement diffusible de la substance, nous avons dans celle-ci l'introduction d'inclusions étrangères qui y sont dispersées suivant une loi qui dépend de la nature du cément, du comportement de son métal actif, vis à vis du métal cémenté, de la température, de la durée, etc.

Ces essais d'expériences sont positifs, mais il faut croire à des résultats d'expériences plus poussées, et non à des essais de laboratoire.

Comme nous pouvons déterminer la texture et la graphitisation de notre fonte, d'après la composition chimique et la vitesse de refroidissement, nous avons pensé qu'il serait possible de réaliser la cémentation de moulages en fonte lors de leur solidification spontanée après coulée dans des moules enduits de cément à leur intérieur.

Weiss, étudiant en 1923 la cémentation usuelle, a montré que l'épaisseur de la couche diffusée croît proportionnellement à la racine carrée de la durée de maintien à température et que la vitesse de diffusion varie en progression géométrique quand la température varie en progression arithmétique.

On peut penser que l'opération se passera de la manière suivante qui est confirmée par nos observations.

Lors de la coulée de la fonte dans le moule, celle-ci arrive à une température élevée au moins égale à sa température de fusion.

Le cément qui garnit les parois du fond, mais reste absorbé par la surface du sable, réagit activement, il y a diffusion émulsive du plomb naissant, puis le refroidissement amorce la formation de la texture, il apparaît des phases demi-solides et vraisemblablement d'autres liquides. Certaines attirent le plomb car elles y sont solubles, et servent de germes aux futures inclusions intergranulaires, déjà peu solubles dans les grains avant la présence du plomb.

La partie métalloïdique du cément, diffuse régulièrement dans toute la masse, suivant les règles de la cémentation ordinaire, ou, dans certains cas (celui des chlorures par exemple) s'éli-

mine à l'état de composé volatil du fer.

Pour nos essais, nous avons d'abord utilisé deux métalloïdes *porteurs de plomb* : le soufre et le chlore, ce dernier pour l'étude de cas d'élimination du cément vrai.

Dans l'opération de cémentation obtenue, nous avons eu réaction de l'enduit sur le métal fondu, toute la chaleur mise en œuvre est apportée par celui-ci. Elle provient donc du changement d'état et du refroidissement, jusqu'à la température de fin de réactivité.

Il s'ensuit, qu'elle est fonction du poids du moulage, alors que sa durée d'activité l'est de sa *massivité,* quotient de la surface par le poids.

Pour se rendre indépendant de ce facteur, nous avons pensé à créer, quand cela est utile, un apport de chaleur par le cément lui-même.

Dans le cas particulier de sulfure de plomb, nous avons songé à le produire par la réaction de sulfate de plomb par l'aluminium

$$3\ PbSO^4 + 8\ Al = 4\ Al^2O^3 + 3\ PbS$$

$$+ (4 \times 199 \text{ calories})$$

L'action du cément est donc renforcée par un apport de près de 800 calories.

MOULAGES D'ESSAIS

Nous avons essayé trois séries de moulage de figure et de massivité différente, savoir (fig. 27) :

a) *Baguettes cylindriques* de ∅ 20 mm et 210 mm de longueur, coulées en moules de sable, enduit intérieurement au pinceau avec du sulfure de plomb délayé dans de l'huile de lin et étuvé avant la coulée;

b) *Etoiles à six branches* triangulaires équilatérales ∅ = 120 mm à l'extrémité des pointes 80 mm au cercle tangent aux bases des triangles. Poids total de 1.500 gr.

Entre chaque paire de branche, l'enduit a été appliqué dans le moule sous forme de gaze recouverte de cément adhérent par une solution de caoutchouc. Le nombre de bandes superposées allait croissant depuis la première qui n'en portait pas jusqu'à la sixième recouverte de cinq épaisseurs;

c) *Prisme triangulaire isocèle* dont chaque face recevait un ruban ou un noyau enduit logé dans une cannelure

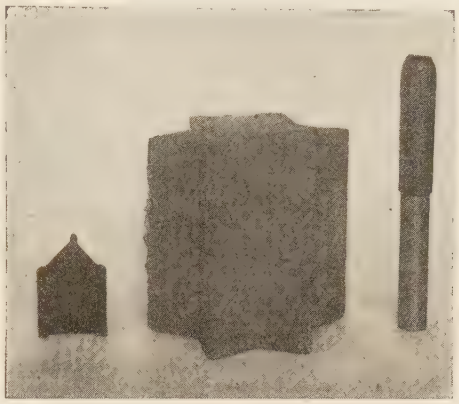


Fig. 27.

de 3 mm, base de 38 mm de côté, poids : 200 g.

Le cément était en suspension dans un liant formé par du para, dissous dans un hydrocarbure.

Résultats

Afin d'avoir des résultats plus probables, nous avons employé la méthode électrolytique du professeur Girardet.

Cette méthode, mise au point par le professeur Girardet, a été obtenue après une expérimentation de longue durée.

La métallographie consiste à obtenir sur la surface polie d'un échantillon une corrosion qui permet de distinguer les phases superficielles et différencie la texture et parfois les structures individuelles.

Mais l'on ne mesure pas le temps d'attaque que l'on obtient, l'on se contente de le repérer grossièrement en indiquant le réactif et le temps d'attaque approximatif.

Une texture hétérogène peut prêter à erreur, sur l'apparence microscopique de l'échantillon attaqué, car l'existence des couples locaux influe momentanément sur la texture textorielle.

Girardet (9) a voulu obtenir des résultats comparables et il est souhaita-

ble de mesurer dans chaque cas la quantité d'énergie chimique mise en jeu, par l'emploi d'un réactif déterminé.

Il a repris une ancienne méthode d'attaque, datant presque de l'origine de la micrographie, permettant la mesure facile et précise de l'énergie électrique libérée, au moyen du galvanomètre, et par conséquent, au moyen de la vieille méthode de FARADAY, de passer à *l'énergie chimique elle-même*, et supprimant l'action perturbatrice des couples locaux.

Henry LE CHATELIER fut parmi les premiers chercheurs qui ont songé à cette méthode d'attaque.

La méthode GIRARDET (fig. 28) a pour point de départ l'usage de la pile formée d'un couple voltaïque, dont la surface anodique est la face polie de l'échantillon, et la surface cathodique une plaque de charbon ou de graphite.

Toutes deux sont baignées par l'électrolyte-réactif et réunies par un conducteur comprenant dans le circuit un galvanomètre et un rhéostat.

La mesure de la force électromotrice du courant indique le voltage, c'est-à-dire, donne une mesure de la force réactive de l'électrolyte. Le débit est mesuré en milliampères, sur une résistance connue, et pendant un temps fixe, donne pour ce temps un nombre déterminé de coulombs qui, multiplié par l'équivalent électrochimique du fer, nous donne, conformément à la loi de FARADAY, la quantité d'énergie chimique mise en œuvre.

Le courant d'une pile est la cause de variations bien connues occasionnées par la polarisation; nous serons donc obligés de noter à chaque instant l'intensité et de construire, en définitive, la courbe di/dt, ce qui est assez laborieux.

Ainsi GIRARDET a substitué à cette méthode l'attaque dite « *à nombre de coulombs constants* ».

Nous avons employé deux électrolytes qui nous donnent les résultats concordants :

1° Réactif au NH^4CL à 5 % dans H^2O alcoolisé à 10 % en volume;

2° Nitrate d'ammonium et nitrate de cobalt dans H^2O alcoolisé à 10 % en volume.

L'addition de cobalt, métal le plus voisin du fer dans la série des tensions, semble diminuer et ralentir l'activité superficielle des phases les plus ferritiques et permet de structurer par attaque plus prolongée les phases

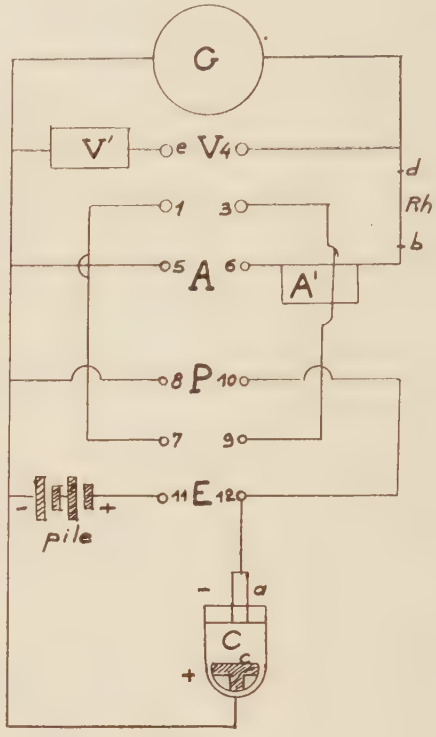


FIG. 28. — Dispositif d'attaque électrolytique et de pile ne comportant qu'un seul appareil de mesure. (Galvanomètre mural du couple thermo-électrique) :

G : *Millivoltmètre mural de couple thermo-électrique.* - V' : *Shunt pour voltmètre.* - A' : *Shunt pour milliampèremètre.* - Rh : *Rhéostat de réglage à intercaler entre* b *et* d. - *Piles* 2 *éléments Leclanché ordinaires.* - C : *Cellule d'attaque pleine d'électrolyte réactif.* - a : *Echantillon anode affleurant la surface libre.* - c : *Cathode en charbon.* - 1, 2, 3, 4, 5, 6 : *Inverseur permettant de mettre la cellule sur le galvanomètre les millivolts ou les milliampères.* - 1-2, 3-4 : *Millivolts* 1-5, 3-6 : *milliampères.* - 7, 8, 9, 10, 11, 12 : *Inverseur permettant de connecter la cellule à l'appareil de mesure.* - 7-8, 9-10 : *la cellule fonctionne* en pile. - 7-11, 9-12 : *la cellule fonctionne par attaque électrolytique avec adjonction d'une force électromotrice extérieure (les piles).*

d'abord non touchées, sans amener l'aspect confus des constituants déjà apparus.

La densité du courant a été la même dans tous les essais, soit 4,4 milliam-

pères par centimètre carré d'échantillon; elle a été maintenue pendant deux périodes de trois minutes, ce qui a permis le passage du même nombre de coulombs dans tous les cas, c'est-à-dire que *les actions chimiques déclenchées ont été rigoureusement les mêmes.*

Mode opératoire

L'échantillon est suspendu à une pince, sa face polie, étant horizontale, est amenée au contact de la surface libre de l'électrolyte dans l'appareil précédemment décrit.

Au fond du bain se trouve un disque de charbon formant cathode. Une force électromotrice prend aussitôt naissance et on *la mesure au millivoltmètre* : elle donne la grandeur approximative de l'activité du réactif-électrolyte, ce qui permet de le comparer à d'autres, *l'électrolyte cobalt est sensiblement plus actif que l'autre.*

Les essais micrographiques après attaque à HNO^3 alcoolique sont les suivants : (les figures sont données un peu plus loin, § B).

La figure 40 est la micrographie provenant de HNO^3 de la branche de l'étoile n'ayant pas eu de cément, c'est la texture d'une fonte grise. La figure 41 est faite sur la branche de l'étoile ayant eu deux bandes de cément, nous constatons une zone blanche dépourvue de graphite. Sur la figure 42, la zone blanche est identique, par contre le phénomène est plus prononcé avec quelques nodules noirs, plus des grains sphéroïdaux de constituants blancs à l'intérieur desquels se trouvent des petits globules plus foncés et en relief, ce qui laisse supposer que ces derniers sont plus durs que les grains qui les ont précipités.

Les figures 40 et 42 proviennent de la même branche, c'est-à-dire de la sixième, mais la 43 est prise de telle façon que l'on puisse constater nettement la fin de la zone blanche.

Tous ces résultats nous prouvent que nous avons bien introduction du plomb dans la fonte. Mais la méthode électrolytique Girardet nous donne les résultats de loin les meilleurs.

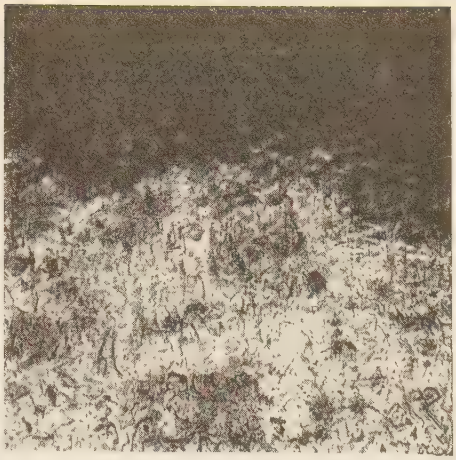


Fig. 29. — (× 150).

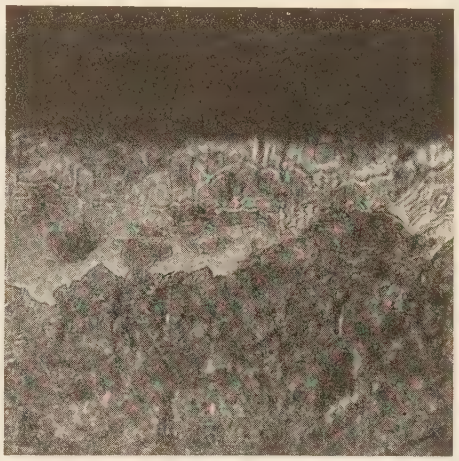


Fig. 30. — (× 150).

Fig. 31. — (× 150).

A. — ÉCHANTILLON CYLINDRIQUE DE ∅ 20 mm

1° Cément formé de PbS = 10 gr. + NaCl + NH^4Cl à 2 gr.

Au microscope, on constate que la périphérie a subi une pénétration transperlitique, avec dissociation des éléments de texture qui sont partiellement dissous (aspect corrodé). Leurs restes insolubles forment des inclusions plus ou moins déformées. Une portion de ces éléments est refoulée vers l'intérieur par la pénétration du plomb et forme un barrage ou moraine, au travers des lacunes duquel transude dans certains espaces intergranulaires, puis se solidifie en perlite-sorbitique.

2° Cément formé de PbO = 10 gr + NaCl et NH^4Cl à 10 gr.

Le centre de l'échantillon est formé de mouches de perlite, noyées dans les mailles d'un épais réseau blanc. A la périphérie, traces discontinues d'un mince liseré de cément, pénétrant localement peu (fig. 44.)

3° Cément formé de $PbCl^2$ = 10 gr + NH^4Cl à 2 gr.

La pénétration est intergranulaire, très nette et régulière. Inclusions résiduelles plus nettes. Le centre est touché.

La cémentation avec le chlorure ne ressemble pas à celle obtenue avec le sulfure. Ici, c'est une cémentation par le chlore qui s'est diffusé dans la fonte, en laissant le plomb sur place partout où il a diffusé du chlorure. Celui-ci étant volatil, nous trouverons des filaments de plomb superficiels, partout où a atteint le chlorure de plomb en vapeur, ou directement, de là l'aspect structuré corrodé de la surface de la fonte, et les filets de plomb dans les fissures.

Dans le cas d'application copieuse de chlorure en certains points, il y a couche de plombage adhérente et épaisse, sans couche de transition entre le revêtement de plomb et la fonte sous-jacente.

L'action cémentante du $PbCl^2$ se fait par la vapeur de chlore. Celle-ci pénètre dans la texture en voie d'organisation, ce qui explique qu'elle se traduit toujours en profondeur et ne se manifeste un peu dans la peau que si le sel est abondant (fig. 29 et 30).

Elle pénètre alors dans la perlite, volatilise en $FeCl^2$ les lamelles de ferrite, puis décompose les lamelles de graphite. C'est alors un fin réseau noir qui parcourt la masse de plomb et remplacera la perlite. Cela est très net sur la figure 31, tandis que sur les figures 29 et 30, c'est l'intergranulaire qui domine, en raison de la concentration élevée en sel.

Une attaque rapide à l'iodure de Frémont donne une première indication (fig. 32, 33, 34, 35, 36, 37). Ces macrographies ont simplement pour but de figurer l'hétérogénéité chimique et l'épaisseur approximative de la zone de pénétration dans les six branches de l'étoile.

Nous avons prélevé des échantillons sur trois branches de l'étoile, afin d'être fixés sur la profondeur exacte de pénétration du plomb et nous avons constaté au spectrographe les raies du plomb de longueur d'onde 26,14 — 28,02 et 36,39 (fig. 38-39).

Sur ces figures, il y a plusieurs spectres. Tout d'abord l'échelle Angstrom, ensuite le spectre du fer pur, la fonte ordinaire, la fonte cémentée et à la fin le spectre du plomb commercial.

En 26,14 et 28,02, l'on voit la raie du plomb, mais c'est moins net qu'en 28,33 où la raie du fer est vraiment renforcée, mais l'exemple le plus frappant est en 36,39.

B. — EXAMEN DES BRANCHES DE L'ÉTOILE

Chacune des branches a été détachée à la base et forme ainsi un prisme triangulaire, donc deux faces sont cémentées. On polit le triangle qui leur est perpendiculaire, c'est lui qui est soumis à l'attaque. Ici, le cément a été $PbCl^2$ fixé par des bandes de gaze, comme déjà dit.

Le creux de la première pointe n'en a pas reçu, celui de la deuxième a reçu une épaisseur, le suivant deux, et ainsi de suite, le cinquième en recevant quatre.

Le chlorure de plomb agit comme cément volatil. Il est plus réactif que la sulfure, puisque :

$$Fe + 2\,Cl = FeCl^2 + 82 \text{ calories}$$

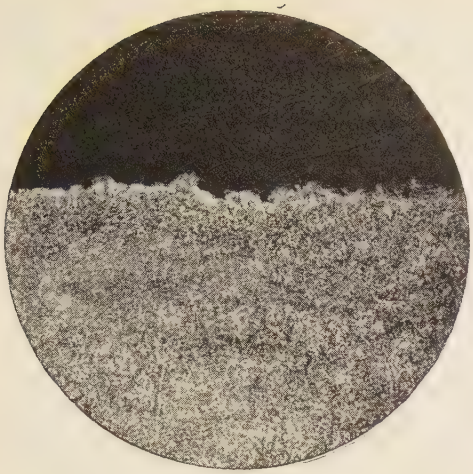


Fig. 32.

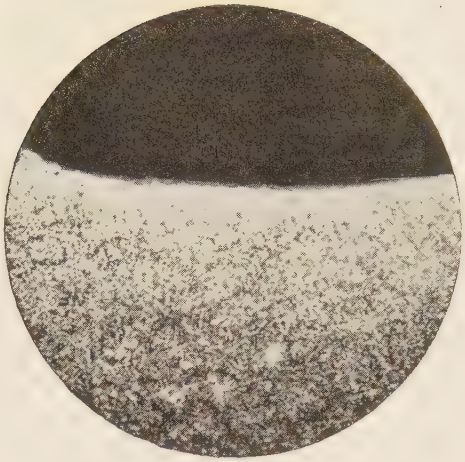


Fig. 35.

Fig. 33.

Fig. 37.

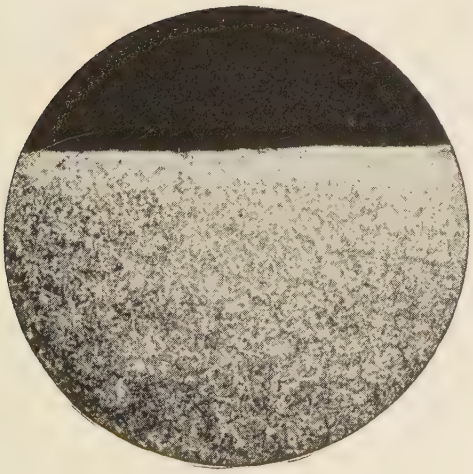


Fig. 34.

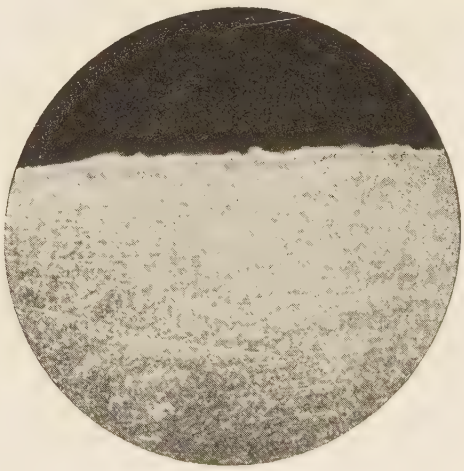


Fig. 36.

Alors que :

$$Fe + S = FeS + 23{,}8 \text{ calories}$$

De plus, le produit de la réaction $FeCl^2$ s'élimine spontanément dans la masse ambiante.

Pointe N° 1 (sans cément). La F.E.M. de la pile au chlorure est de 0,21 volts, la température + 13° C. Durée d'attaque = 6 minutes.

Texture normale à îlots blancs de fer-

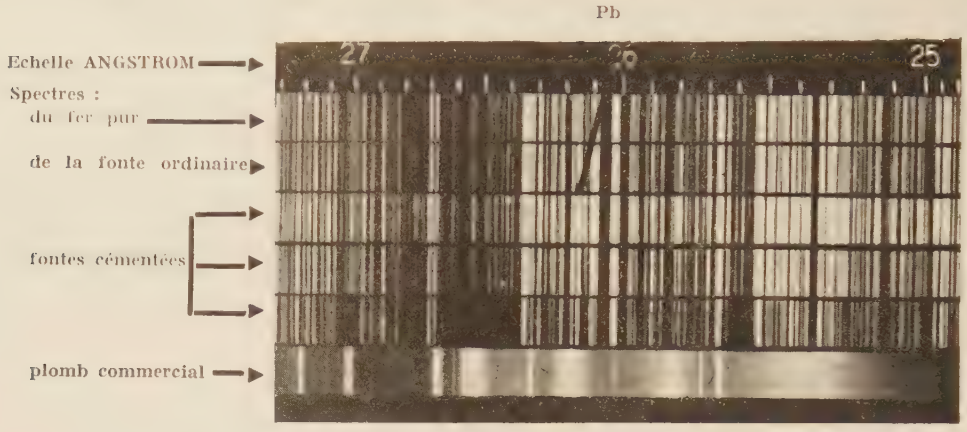


Fig. 38.

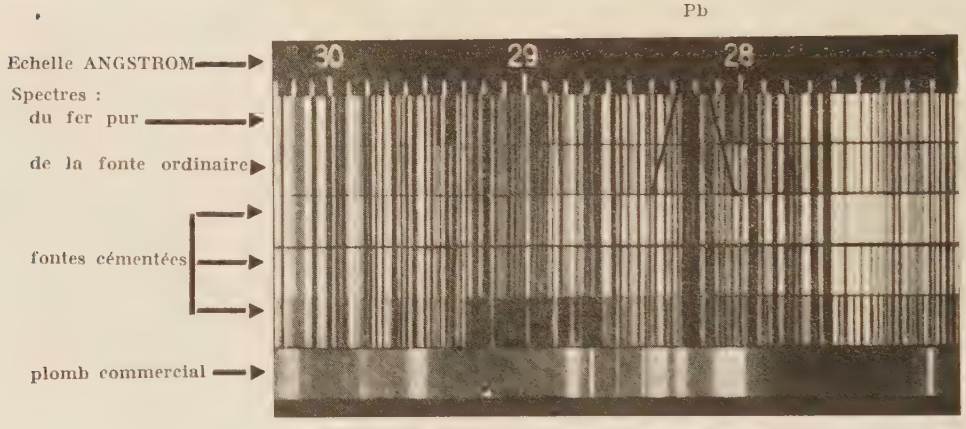


Fig. 38 *bis*.

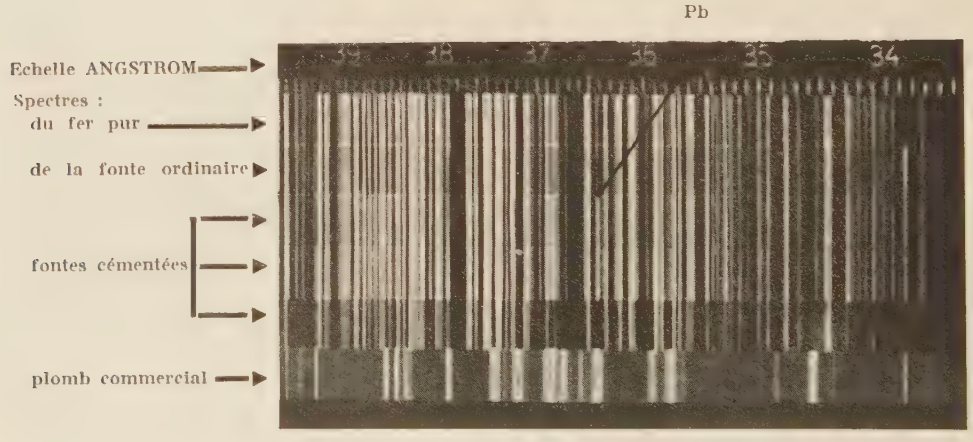


Fig. 39.

Les six branches de l'étoile détachées par sciage ont été examinées séparément.

rite-cémentite, longs filaments de graphite apparaissant en blanc, après un léger polissage au drap.

Fig. 40. — (× 150).

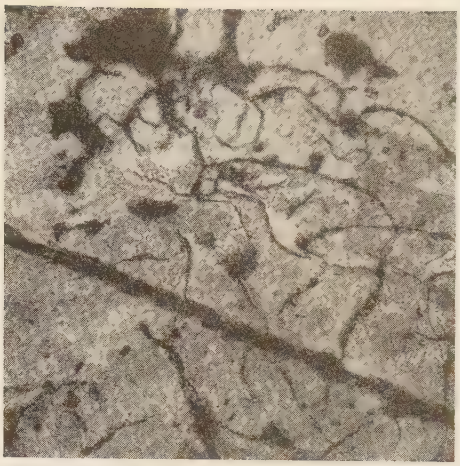


Fig. 43. — (× 300).

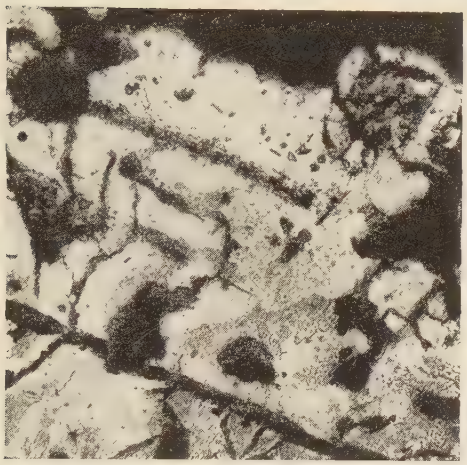


Fig. 41. — (× 300).

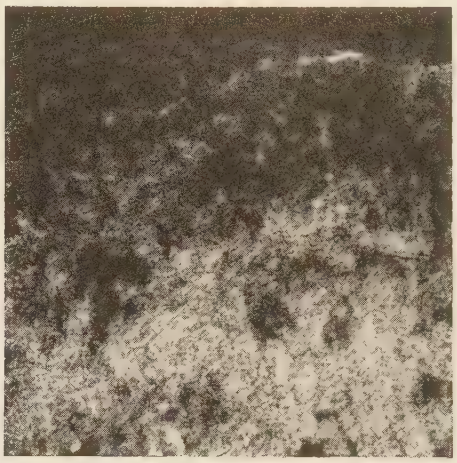


Fig. 45. — (× 150).

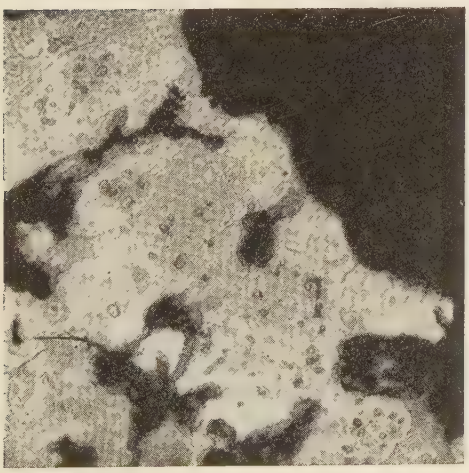


Fig. 42. — (× 300).

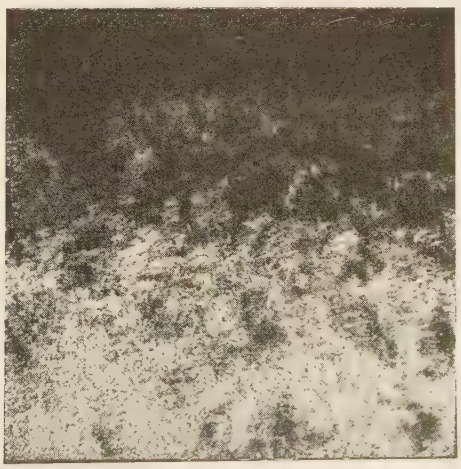


Fig. 46. — (× 150).

Dans l'électrolyte cobalté, F.E.M. = 0,29 volts. Température = 14° C.

Après trois minutes on sèche, passe légèrement au drap, et nous voyons que la coloration de la perlite est légèrement atténuée, le graphite, devenu blanc, est plus visible, en longs filaments minces et rectilignes. Ilots de perlite dans les mailles de réseau blanc, perlite-cémentite.

On remet au bain, et attaque à nouveau trois minutes, la perlite fonce, les plages blanches du réseau s'attaquent en *révélant une structure finement réticulée.*

Pointe N° 2 (une couche de cément $PbCl^2$). Même attaque. Nombreux îlots blancs en coulées allongées, au centre, îlots entourés d'une épaisse zone blanche dégradée du centre à la périphérie.

On repolit, puis on fait une nouvelle attaque de 3 + 3 minutes, les plages blanches apparaissent maintenant rétractées fortement, alors que *les plages de plomb ne sont pas touchées.* Après la deuxième attaque de 3 minutes, la perlite n'est pas renforcée, mais la structuration des plages blanches l'est d'autant plus qu'elles sont plus éloignées du bord. L'apparence est trésaillée. Il n'y a plus de liséré clair autour de la perlite, qui se détache crûment sur le fond blanc trésaillé, l'apparence générale est tigrée noir sur blanc. Sur le bord, liséré blanc, dentelé de presqu'îles qui pénètrent entre les grains et s'épanouissent vers le centre en larges plaques où flottent des îlots de perlite très noire.

Pointe N° 3 (deux couches de $PbCl^2$). La même attaque montre un rapport surfaces blanches, surfaces noires, fortement augmenté. Dans l'axe des plages elles-mêmes, des inclusions de résidus non solubles. Il semble que la pénétration se soit faite par l'inhibition de la perlite de la peau, puis par diffusion intergranulaire dans les régions profondes. Il paraît nettement qu'il y a eu d'abord diffusion transperlitique, avec refoulement des résidus insolubles, puis pénétration intergranulaire.

L'étude des pointes 4, 5 et 6 confirme ces observations et conduit à ces mêmes conclusions.

Nous pouvons dire que le métal cémenté par la vapeur de $PbCl^2$ s'infiltre de plomb pénétrant là où il prend naissance, dans tous les endroits où il y a élimination de fer à l'état de $FeCl^2$. Il

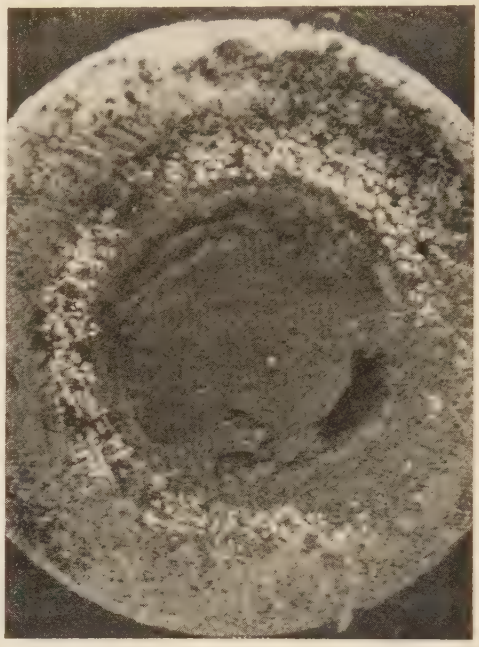


Fig. 44. — (× 300).

pénètre *entre les éléments de texture,* les dissocie, et les entoure, en dissociant tous les éléments solubles dans le plomb qui sont contenus dans les grains. Il repousse les résidus insolubles vers l'intérieur.

La solution plombique ainsi purifiée, fuse alors dans les intervalles intergranulaires en s'homogénéisant quelque peu pendant son trajet. Les pointes 5 et 6 ont donné les résultats les plus marqués (fig. 45-46).

C. — ESSAIS SUR LES PRISMES TRIANGULAIRES

Le cément employé est du sulfate de plomb additionné de poudre d'aluminium en quantité correspondant à la formation de PbS. Ce cément est appliqué sur une bande garnissant le fond d'une cannelure de moule.

Le cément n'étant pas volatil, la pénétration est exclusivement intergranulaire, à la manière du soufre. Elle est beaucoup plus régulière et superficielle.

L'examen microscopique pratiqué par la même méthode que précédemment a montré une *perlite semi-sorbitique*, parcourue par un réseau régulier de traînées blanches fasciculées, analogue à un réseau phosphoreux (fig. 47).

Nous savons que le plomb est non miscible à la ferrite, mais d'autre part un dissolvant puissant d'un grand nombre de métaux. Il est donc à penser qu'il diffuse dans les granulés, en phases complexes contenant ces métaux et diffusées elles-mêmes dans les grains totaux, éléments textoriels de la fonte solide.

Il s'ensuit une purification de celle-ci et un changement de son état textoriel lors de la solidification.

Comme nous l'avons dit précédemment, l'addition d'un morceau de plomb à la fonte liquide lui communique une coulabilité accrue.

Ce changement de coulabilité tient à l'enlèvement de la fonte par ce solvant non miscible qu'est le plomb de certaines traces d'éléments métalliques ou autres, qui sont dissous dans les phases ferritiques.

Ce phénomène n'intervenant pas dans nos précédents essais, car l'opération de cémentation avait lieu sur de la fonte *ne quittant pas l'état solide*. Il intervient ici dans la composition textorielle de la portion superficielle chimiquement modifiée, dans sa composition complexe.

Mlle Deascher et M. Bastien, dans un mémoire (10) sur la corrosion des fontes par l'aluminium, constatent que le courant d'échange de ce qu'ils envisagent comme corrosion est double, Al allant vers Fe, alors que Fe va vers Al.

Ce phénomène est général, car nous avons constaté son existence dans nos essais de cémentation. Ici, fer est cément *actif* pour Al, alors que Al est un cément faible pour Fe.

Donc, la corrosion des divers échantillons de fonte sera dirigée par la disposition textorielle de ses éléments ferritiques qui conditionneront son activité cémentante et par suite corrosive.

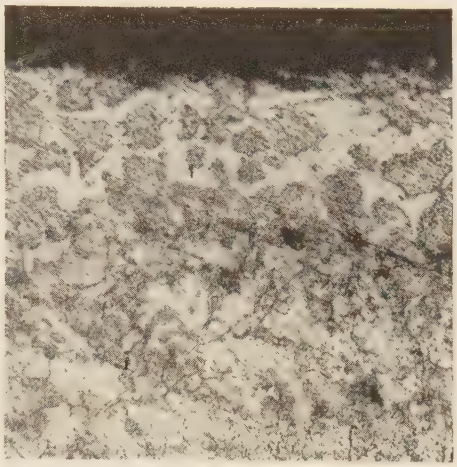


Fig. 47. — (× 150).

Il est facile de constater sur les bords de la figure 44 la pénétration intergranulaire compacte diffusant peu et progressant sur un *front unique* qui est blanc, dans lequel flottent des îlots de perlite.

Le résultat obtenu est le meilleur de tous et correspond au procédé le plus avantageux pour réaliser la cémentation dispersée.

IV. — ESSAIS D'USURE

Un échantillon de chacun des métaux étudiés est appliqué dans un montage simple, par une charge donnée sur un galet cylindrique tournant. L'ensemble des surfaces en contact baigne dans de l'huile.

On fait tourner le galet dans ces conditions, durant des temps croissants et ou mesure, après chaque temps d'usure, la largeur de l'empreinte laissée dans le métal par le galet.

La machine que nous avons employée est conçue de manière à s'approcher le plus possible des conditions réelles en service. Il en est de même des caractéristiques.

Le tableau III et le graphique résument l'ensemble des résultats.

Il semble résulter des courbes de la figure 48 que les métaux étudiés se classent dans l'ordre suivant :

plane cylindrique et barbotage dans l'huile au lieu de surface cylindrique rainée et présentant un faible jeu, avec lubrification peut être moins bien assurée.

TABLEAU III

Caractéristiques	Conditions d'emploi réel	Conditions d'essai au laboratoire
Couple de métaux..	Frottement du métal étudié sur un arbre cémenté.	Frottement du métal étudié sur un galet cémenté.
Vitesse	Vitesse max. du tracteur = 90 km/m, soit sur les surfaces frottantes : 40 mm environ.	Galet de ∅ 40 tournant à 280 t/mn, soit au contact : 35 mm.
Charge	16 bagues supportant 3.300 kg. 1 bague, longueur 65 supporte 200 kg, soit une charge par unité de longueur en contact : 3 kg/mm.	36 kg sur une longueur de galet de 16 mm, soit : 2,5 kg/mm.
Lubrification	Huile Veedol 90, mélangée de Graphtel.	Même huile.

Fonte A.T.S. — Bronze ordinaire. — Bronze Mn-P. — Bronze Richard. — Laiton A.T.S. — Fonte non cémentée. — Fonte cémentée.

Il faut toutefois remarquer que les résultats d'essai d'usure sont sujets à caution, car ils dépendent de beaucoup de paramètres qui ne sont pas indiqués dans l'essai de laboratoire et dans la pratique.

La différence essentielle provient de la simplification de l'essai : surface

La formation du film d'huile est différente dans les deux cas. Nous n'avons fait que des essais de comparaison.

Par ce travail, nous prouvons qu'il est possible de cémenter par des sels et des ferros-alliages.

Le fait extrêmement curieux et important c'est que nous avons réussi à introduire dans la fonte, maintenue à l'état solide, un élément qui n'est pas miscible au fer, *le plomb métal.*

Les cémentations connues jusqu'à ce jour consistaient en une diffusion d'élé-

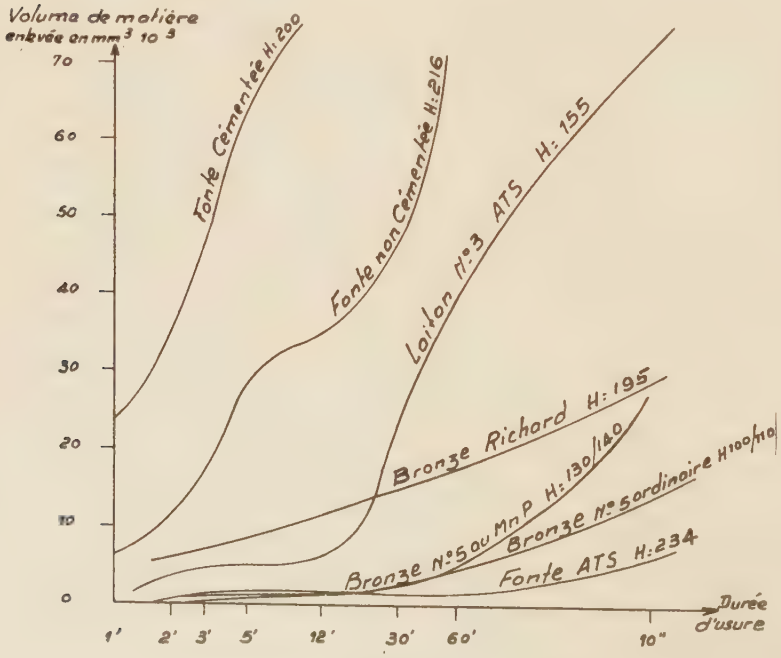


FIG. 48. — Essais d'usure sur divers métaux.

Bronze n° 5	Fonte ATS
Cu = 89,5 Sn = 10,36 P = 0,17	C = 2,59 Si = 1,97 Mn = 0,60 P = 0,14 S = 0,046
Bronze ATS au Mn P	
Cu = 78,9 Sn = 19 M = 1,76 P = 0,16	Laiton ATS à l'Al
	Cu = 69,9 Zn = 19,4 Mn = 1,28 P = 0,019 Fe = 0,44 Al = 0,67 Ps = 0,16
Bronze Richard	
Cu = 68,6 Zn = 20 Mn = 1,74 P = 0,016 Fe = 1,8 Al = 0,4 Ni = 1,09 Pb = 0,17	Fonte cémentée C = 3,21 Si = 1,93 Mn = 0,94 P = 0,32 S = 0,10

ments solubles pénétrant dans le corps cémenté, soit en nature, soit en formant un ou plusieurs composés qui y diffusaient régulièrement par des lois connue. Ici, rien de pareil, nous réussissons à introduire un corps non diffusible, qui constitue une véritable inclusion étrangère aux substances de son voisinage, avec lesquelles elle ne se mélange pas.

donnant des résultats intéressants, il nous faut une fonte à texture déterminée. Pratiquement nous l'obtenons en établissant un lit de fusion adéquat et en démoulant la pièce à une température telle que nous obtenions la texture désirée et en cémentant dans les moules au moment de la coulée.

André GUÉDRAS,

TABLEAU IV. — CARACTERISTIQUES DES METAUX ETUDIES

Désignation	C	Si	S	Cu	Sn	Zn	Mn	P	Fe	Al	Ni	Pb	Dureté
Fonte :													
ATS	2,59	1,99	0,046				0,60	0,14					234
Bronze :													
N° 5				89,5	10,35			0,17					105
N° 5 Mn-P.				78,9	19		1,76	0,16					135
Richard ...				68,6		20	1,74	0,016	1,8	0,4	1,090	0,17	195
Laiton :													
N° 3 ATS..				69,9		19,4	1,28	0,017	0,44	0,67		0,16	165
Fonte :													
non cémentée	3,21	1,93	0,10				0,94	0,32					216
cémentée ..	3,21	1,93	0,10				0,94	0,32					200

On pourrait par exemple modifier la *surface interne d'un coussinet de fonte, par dispersion de plomb,* sans altérer les coefficients mécaniques de sa masse. Le coefficient de frottement ainsi amélioré *dispenserait du régulage ou du garnissage par un coussinet de bronze.* Il s'ensuivrait une économie et une simplification très appréciable dans le cas de certaines machines agricoles.

Nous avons fait des essais d'usure, afin de choisir le métal donnant la moindre usure dans les paliers de tracteurs agricoles, mais nous voulions surtout démontrer les différentes usures des fontes entre elles et aux bronzes.

Nous avons pu constater que la texture de la fonte joue un rôle primordial et que la cémentation dispersée a un rôle très important. La fonte ayant une faible teneur en carbone et en silicium a une texture ayant moins de graphite que la fonte servant à la cémentation, et par contre, cette dernière a une usure plus forte après cémentation au plomb.

Nous avons la preuve que la texture de la fonte joue le rôle principal et pour obtenir une cémentation solide,

BIBLIOGRAPHIE

(1) L.-F. GIRARDET. — La fonte liquide est-elle un système dispersé? *XVII^e Congrès de Chimie Industrielle,* 26 septembre au 5 octobre 1937.

(2) L.-F. GIRARDET. — La Fonte Girée : *Conférence à la Société Industrielle de l'Est à Nancy,* le 28-2-1948.

(3) André GUÉDRAS. — Cours de Fonderie de l'Ecole Technique Normale de l'Armement, de l'Atelier de Construction de Tarbes.

(4) P. LEBEAU. — *Compte rendu de l'Académie des Sciences,* tome CXXXI, 1901, p. 503. *Annales de Physique et de Chimie,* 7^e série, tome XXVI, 1902, p. 5.

(5) PORTEVIN. — *Bulletin de l'Association Technique de Fonderie,* vol. I, juillet 1927, p. 110.

(6) L. GUILLET. — *La Cémentation,* tome I, p. 2, Dunod, 1935.

(7) COLSON. — C.R. 93, p. 1074 (1881).

(8) Joseph LAISSUS. — Thèses de Doctorat ès Sciences, Paris, 27 juin 1927.

(9) L.-F. GIRARDET. — Attaque électro-chimique appliquée aux Essais micrographiques des Fontes et de la Mesure de la Corrosion obtenue dans chaque cas particulier, *XXIII^e Congrès de Fonderie,* Paris, octobre 1949.

(10) Paul BASTIEN et Suzanne DEASCHER. — Mémoire du XXI^e Congrès de Fonderie de Paris. Recherche sur la corrosion par l'aluminium et alliages légers au silicium (alpax et hypersiliciés liquides). *Fonderie,* 1948, p. 1217.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

ÉLABORATION DES FONTES SPÉCIALES ROLE DES ÉLÉMENTS D'ADDITION AU POINT DE VUE CHIMIQUE ET PHYSIQUE

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Caen :
DAURE

Vu et approuvé :
CAEN, le 13 juin 1952
Le Doyen de la Faculté des Sciences :
CHAUVENET

TABLE DES MATIÈRES

Introduction — La Fonte 9

Théorie de la cémentation 18

Cémentation par les corps autres que le carbone 20

a) Cémentation par PbS, SnS, Sb^2S^3, ZnS 25

b) Cémentation par PbO, SnO 29

Action sur les céments 29

Mise en pratique industrielle 30

Moulages d'essais 31

A. — Echantillon cylindrique de ∅ 20 mm..... 34

B. — Examen des branches de l'étoile 34

C. — Essais sur les primes triangulaires 38

Essais d'usure 39

Conclusion 41